



# Chimie de la neige de très haute altitude dans les Alpes françaises

François Maupetit

## ► To cite this version:

François Maupetit. Chimie de la neige de très haute altitude dans les Alpes françaises. Glaciologie. Université Paris-Diderot - Paris VII, 1992. Français. NNT : . tel-00784935

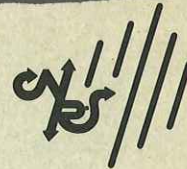
**HAL Id: tel-00784935**

**<https://theses.hal.science/tel-00784935>**

Submitted on 5 Feb 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# **LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE ET GÉOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT**

**Associé à l'Université Scientifique Technologique  
et Médicale de Grenoble**

**CHIMIE DE LA NEIGE  
DE TRES HAUTE ALTITUDE  
DANS LES ALPES FRANCAISES**

**François MAUPETIT**





# **LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE ET GÉOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT**

Associé à l'Université Scientifique Technologique  
et Médicale de Grenoble

**CHIMIE DE LA NEIGE  
DE TRES HAUTE ALTITUDE  
DANS LES ALPES FRANCAISES**

**François MAUPETIT**

Thèse nouveau régime de l'Université Paris VII, Doctorat de Chimie de la Pollution et  
Physique de l'Environnement.

Soutenue le 1<sup>er</sup> Juin 1992, devant la commission composée de :

Mr. G. Mouvier	Président et rapporteur
Mme. H. Cachier	Rapporteur
Mr. D. Wagenbach	Examineur
Mr. M. Legrand	Examineur
Mr. R. Delmas	Examineur

**Préambule**



## REMERCIEMENTS

Exercice de style pour certains, de diplomatie pour d'autres, expression sincère de ma reconnaissance à tous ceux qui, d'une façon ou d'une autre, m'ont soutenu et encouragé pendant ces trois années.

Je tiens à remercier Monsieur Gérard Mouvier et Madame Hélène Cachier qui, en acceptant d'être rapporteurs, ont ainsi montré l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail. J'ai été très touché par la participation "de dernière minute" de Monsieur Dietmar Wagenbach à ce jury.

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement sous la direction de Robert Delmas. Je veux le remercier de l'entière liberté qu'il m'a laissée, et de toutes les responsabilités qu'il m'a confiées dans l'organisation, la réalisation et la rédaction de cette thèse.

J'espère que ce travail aura contribué à faire changer d'avis Michel Legrand en ce qui concerne la glaciologie alpine. Je tiens à le remercier de ses commentaires avisés sur ce manuscrit, de sa participation à ce jury, et de m'avoir fait participer à la campagne Eurocore au Groënland en Juillet 1989.

Ce travail a bénéficié du soutien pratique d'Annie Gaudichet pour les analyses minéralogiques, de Petra Seibert pour les trajectographies de masses d'air, de Michel Pourchet et Francis Pinglot qui ont recherché désespérément l'horizon Tchernobyl dans le fond de la carotte du Col du Dôme, et de tous mes partenaires au sein de SNOSP : Dietmar Wagenbach, Margit Schwikowski, Alberto Novo, Ulricke Nickus, Gunter Bendetta et Wilfried Winiwarter.

La plupart des superbes dessins de cette thèse sont le fruit du génie créatif de Jean-Charles Pugno.

Je remercie également Christine Bouhier pour l'aide précieuse fournie dans la mise en forme de ce travail.

L'aide et les conseils de Louis Reynaud et de Christian Vincent ont été efficaces, puisqu'ils m'ont permis d'aller allègrement carotter tous ces glaciers.

Parmi toutes les personnes qui m'ont accompagné sur le terrain, je tiens particulièrement à remercier Alain Manouvrier pour être venu partager mes migraines au refuge Vallot, Anne Leopold pour être revenue une seconde fois, et tous ceux qui ont marché, creusé, porté, carotté...

Je remercie tous ceux qui ne m'ont pas demandé "Alors, elle était bonne ?" au retour de La Grave ou d'ailleurs.

L'accueil que nous avons reçu à La Grave de la part de la Société des Téléphériques des glaciers de la Meije, et tous les petits coups de main rendus par son personnel ont très nettement facilité nos nombreuses missions. Merci Thierry Ferrero !

Je remercie "mon étudiante" Marie-Laure Chappé pour s'être parfaitement débrouillée sans moi, et pour avoir, par ses analyses complémentaires, contribué à ce travail.

Selon l'expression (maintenant consacrée ?), je veux exprimer ici mon affection à quelques-uns de mes "camarades de chaîne" (Feniet, 1990). Et tout d'abord, justement, à Catherine qui a su me communiquer son flegme presque britannique devant l'adversité de la condition de "l'étudiant ou assimilé" (Feniet, 1990) au LGGE, aux ex-membres du bureau 103 de la grande époque : Jérôme, Paolo, Kahina, à Véronique qui m'a révélé les "charmes" du travail sur le terrain, à Ulla qui est si gentille, à Eric, aux futurs thésards chimistes : François, Robert..., et à tous les autres.

Je remercie "mon Papa" Crecre d'avoir bien voulu d'un "fils" comme moi.

Toute ma gratitude va à mon fan-club des Angonnes (Luisa, Rémi et Jérôme) pour leur soutien permanent dans les tracasseries quotidiennes et les charges domestiques.

Ringrazio la piccola Lou di essere così piccola !

Enfin, je veux remercier mes parents pour m'avoir toujours fait confiance dans mes (trop longues) études.

**Table des matières**



<b><u>CHAPITRE 1 : Introduction</u></b>	<b>9</b>
<b><u>CHAPITRE 2 : Les sites de prélèvement</u></b>	<b>13</b>
1. Caractéristiques des glaciers alpins	14
2. Choix et description des sites étudiés	17
2.1. Critères de choix des sites	17
2.2. Description des sites de prélèvement	18
2.2.1. <i>Le glacier de la Girose, La Grave</i>	18
2.2.2. <i>Le glacier du Grand Sablat, Alpe d'Huez</i>	20
2.2.3. <i>Les glaciers de la Grande Motte, Tignes</i>	21
2.2.4. <i>Le Col du Midi, Chamonix</i>	21
2.2.5. <i>Le Col du Dôme</i>	22
3. Nomenclature	22
<b><u>CHAPITRE 3 : Méthodologie d'étude</u></b>	<b>24</b>
1. Prélèvement et conditionnement des échantillons	25
1.1. Les carottages	26
1.1.1. <i>Réalisation du carottage</i>	26
1.1.2. <i>Echantillonnage et décontamination des carottes</i>	27
1.1.3. <i>Fonte et filtration des échantillons</i>	27
1.2. Echantillonnage de neige fraîche	29
2. Techniques analytiques	30
2.1. Problèmes de contamination	30
2.1.1. <i>Contamination par les gaz ambiants</i>	31
2.1.2. <i>Contamination par les matériaux</i>	32
2.2. La chromatographie ionique	33
2.2.1. <i>Principe</i>	33
2.2.2. <i>Conditions opératoires</i>	33
2.3. Mesure de l'acidité ou de l'alcalinité	39
2.3.1. <i>Principe</i>	39
2.3.2. <i>Nouvelle électrode de pH</i>	43
3. Conclusions	46

<b>CHAPITRE 4 : Evaluation de l'accumulation</b>	47
1. Les différentes méthodes utilisées	48
1.1. Méthode stratigraphique	48
1.2. Balises d'accumulation	51
1.3. Méthode glaciochimique	53
2. L'accumulation sur les glaciers étudiés	54
3. L'accumulation au Col du Dôme	57
4. Variabilité spatiale du dépôt des composés chimiques à la surface du glacier	59
5. Conclusions	62
 <b>CHAPITRE 5 : Présentation des résultats</b>	64
1. Présentation des profils de concentration LA GRAVE 91	65
1.1. Sodium et chlore	66
1.2. Potassium, magnésium et calcium	66
1.3. Acidité et alcalinité	70
1.4. Ammonium, nitrate et sulfate	70
1.5. Conclusion	71
2. Validation du bilan ionique	71
 <b>CHAPITRE 6 : La neige alpine de bruit de fond</b>	77
1. Constitution chimique de la partie soluble de la précipitation alpine	79
1.1. Description	79
1.2. Comportement chimique de la neige alpine	79
1.2.1. Analyse en composantes principales	83
1.2.2. $H^+$ , $NH_4^+$ , $NO_3^-$ , $SO_4^{2-}$ , composante acide de la précipitation alpine	85
1.2.3. $Na^+$ et $Cl^-$ , composante marine de la précipitation alpine	89
1.2.4. $Ca^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , composante terrigène de la neige alpine	92
1.3. Bilan d'acidité	95
2. Variations saisonnières	98
2.1. Observations préliminaires	98
2.2. Etude des variations saisonnières : la carotte du Col du Dôme	98
2.2.1. Effet de source, effet de transport ou effet de lessivage ?	104
2.2.2. Variations saisonnières des espèces contribuant au bilan d'acidité	105

3. Support météorologique	109
3.1. Les trajectographies de masses d'air	109
3.2. Origine des précipitations les plus acides	111
3.2.1. L'Espagne	111
3.2.2. Le Nord de l'Italie	112
3.2.3. L'Allemagne et l'Europe Centrale	113
3.2.4. La France	115
4. Variations spatiales et temporelles au niveau des Alpes Françaises	116
5. Conclusions	120
 <b>CHAPITRE 7 : Impact des apports sahariens</b>	122
1. Identification des apports minéraux sahariens	124
1.1. Les poussières minérales dans la neige alpine : apports massifs de $CaCO_3$	124
1.2. Analyses minéralogiques des poussières sahariennes	125
1.3. Transport des poussières sahariennes vers les Alpes	132
1.3.1. Evènement du 20 au 23 Mars 1990	132
1.3.2. Evènement du 5 au 8 Mars 1991	133
1.3.3. Evènement du 24 et 25 Mars 1990	135
1.3.4. Caractère saisonnier des apports sahariens	137
2. Caractéristiques chimiques des apports minéraux sahariens	137
3. Capacité de neutralisation des apports minéraux sahariens	143
3.1. Interaction acide/base pendant le transport	143
3.2. Neutralisation de l'acidité stockée dans le manteau neigeux	150
4. Variations spatiales des apports de poussières sahariennes : le cas de Chamonix	152
5. Conclusions	155
 <b>CHAPITRE 8 : Les acides organiques dans la neige alpine</b>	156
1. Problème de la stabilité des acides organiques dans la neige	158
2. Niveaux de concentration de $CH_3COO^-$ et $HCOO^-$ dans la neige alpine	159
3. Problème de l'incorporation des acides organiques dans la neige	164
4. Variations saisonnières et sources des acides organiques	167
5. Conclusions	170



<b><u>CHAPITRE 9 : Le fluor dans la neige alpine</u></b>	171
1. La source marine	172
2. La source terrigène	173
3. La source anthropique	176
4. Conclusions	179
 <b><u>CHAPITRE 10 : Variations spatiales sur l'ensemble des Alpes</u></b>	180
1. Présentation des résultats de la campagne SNOSP 1991	181
2. Variations spatiales sur l'ensemble des Alpes	187
3. Conclusions	189
 <b><u>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</u></b>	189
 <b><u>BIBLIOGRAPHIE</u></b>	193
 <b><u>RESUME</u></b>	207
 <b><u>ANNEXES</u></b>	210

## **CHAPITRE 1 :**

### **Introduction**



## CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

La glaciologie - l'étude chimique des neige et glace - a su démontrer son utilité dans les recherches sur la chimie des atmosphères de bruit de fond. Les développements de cette science ont été spectaculaires au cours de la dernière décennie, notamment en régions polaires, où les enregistrements étudiés couvrent désormais plusieurs glaciations. Grâce aux analyses des anions et cations majeurs ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ) dans les neige et glace, il est possible d'étudier les cycles biogéochimiques (du soufre et de l'azote en particulier), le transport des poussières continentales et des embruns marins, ainsi que l'impact des changements climatiques sur la chimie atmosphérique.

Les régions polaires (Antarctique, Groënland) sont particulièrement utiles pour aborder les aspects globaux des cycles. Les glaciers d'altitude, situés aux latitudes moyennes ou tropicales doivent permettre, en principe, d'étudier les mêmes questions au niveau de l'environnement d'une région ou d'un continent.

Dans l'Hémisphère Nord, les Alpes représentent un observatoire privilégié de l'évolution de l'atmosphère européenne, et en particulier, de l'impact de la pollution atmosphérique. Pour les sites de basse altitude, les résultats obtenus concernent essentiellement la couche limite troposphérique, où d'ailleurs, les dépôts humides se font surtout sous forme de pluie. Au LGGE, la thèse de V. Delmas (1989) avait surtout porté sur la composition chimique du manteau neigeux hivernal, et sur les fractionnements chimiques observés au moment de la fonte printanière. Par ailleurs, des études plus ponctuelles ont déjà été réalisées à très haute altitude au Colle Gnifetti (Massif du Monte Rosa) et au Col du Dôme (Massif du Mont Blanc), avec comme objectif une couverture temporelle allant de la dizaine à la centaine d'années.

En fait, dans les Alpes, si à basse altitude (< 1500 m) le manteau neigeux connaît des épisodes de fonte partielle en hiver, et disparaît entièrement au cours du printemps, à très haute altitude (> 4200 m), l'accumulation de la neige est de type polaire, c'est à dire sans fonte estivale, ni percolation. A des altitudes intermédiaires, il est possible d'étudier la chimie de la neige accumulée durant l'hiver et le début du printemps (disons de Novembre à Mai), et ainsi de parvenir à l'environnement atmosphérique hivernal.

Pour des raisons de logistique et de disponibilité de sites adéquats, nous avons décidé de nous placer entre 3000 et 3500 m d'altitude. Le choix de cette fourchette avait été fait au cours des réunions préparatives du projet ALPTRAC (High Alpine Aerosol and Snow Chemistry Study), sous-projet du vaste programme européen EUROTRAC (European Experiment on the Transport and Transformation of Environmentally Relevant Trace Constituents in the Troposphere over Europe).

L'ensemble de ce travail de thèse est donc à replacer dans le cadre d'ALPTRAC, dont l'objectif principal est l'étude de l'impact des polluants d'origine anthropique sur la composition de l'aérosol troposphérique et de la précipitation neigeuse des hautes régions alpines, représentant ici, des zones "de bruit de fond" à l'échelle européenne (P. Borrell et al, 1991).

Cet objectif comprend l'étude détaillée :

- des principaux facteurs physiques et chimiques responsables du transport et du dépôt des composés acides et des composés basiques susceptibles de les neutraliser, dans les hautes régions alpines.
- des variations spatiales (au niveau de tout l'arc alpin) et temporelles de la composition chimique de l'aérosol et de la précipitation alpine.
- des contributions respectives des sources naturelles et anthropiques de ces composés.
- des contributions des différentes régions-source de ces composés.
- de l'évolution des concentrations de ces composés dans les dernières décennies, à partir de carottages profonds des glaciers alpins froids.

En effet, si les premières études concernant la neige des hautes régions alpines en ont établi le caractère acide (Psenner et Nickus, 1986 ; Neftel et al, 1987 ; Wagenbach et al, 1988 ; Delmas, 1989 ; Puxbaum et al, 1991), et ont souligné l'influence des apports minéraux sahariens sporadiques (Ronseaux et Delmas, 1988 ; Delmas, 1989 ; Wagenbach et Geis, 1989 ; De Angelis et Gaudichet, 1991), certaines questions importantes restaient ouvertes :

- Les ions majeurs permettent-ils d'obtenir l'équilibre de la balance ionique de la neige alpine ?
- En particulier, quelle est la contribution des acides organiques ( $\text{HCOOH}$  et  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) à l'acidité et au bilan ionique ?
- Quelle est la variabilité spatio-temporelle au niveau d'un massif alpin, et par



extension au niveau de tout l'arc alpin, du dépôt des composés chimiques dans la neige?

- Les glaciers alpins de haute altitude enregistrent-ils les variations saisonnières de la précipitation ?

Notre démarche s'inscrit donc résolument dans le projet ALPTRAC, au sein de son activité SNOSP (Alpine Wide Snow Sampling), afin d'apporter des éléments de réponse à ces questions, au niveau des Alpes Françaises pour notre part, et par la suite au niveau de tout l'arc alpin.

Dans ce but, nous avons sélectionné quatre sites de prélèvement, en zone d'accumulation de glaciers alpins d'altitude (3000-3500 m), afin de disposer d'une bonne couverture spatiale au niveau des Alpes Françaises, et en respectant une certaine homogénéité avec les critères de choix des sites (glaciers d'altitude équivalente) de nos collègues européens.

Le manteau neigeux (de 4 à 6 m de neige) a été échantillonné par carottage à la fin de la période d'accumulation hiver/printemps (Mai), pendant trois saisons consécutives : 1988/89, 1989/90 et 1990/91. De plus, afin de permettre une étude plus fine de la stratigraphie chimique du manteau neigeux, nous avons réalisé sur un des sites étudiés (glacier de la Girose, La Grave), un échantillonnage après chaque chute de neige, pendant les deux dernières saisons. Enfin, en marge d'une mission à l'observatoire Vallot, nous avons pu réaliser un carottage de 13 m sur le glacier froid du Col du Dôme (4250 m, Massif du Mont Blanc), qui nous a permis d'étudier les variations saisonnières des espèces chimiques, enregistrées pendant un peu plus de trois ans dans la neige alpine de très haute altitude.

L'objectif de ce travail était donc d'obtenir au niveau des Alpes Françaises la meilleure couverture spatio-temporelle possible (5 sites, 3 années de mesures) sur les glaciers alpins d'altitude, pour mieux comprendre les échanges de polluants d'origine acide et des composés basiques gazeux ou minéraux, et afin d'étendre, au sein du programme ALPTRAC, ces observations tout au long de l'arc alpin, et les conclusions que l'on peut en tirer à une échelle européenne.

## **CHAPITRE 2 :**

### **Les sites de prélèvement**



## CHAPITRE 2 : LES SITES DE PRELEVEMENT

### 1. Caractéristiques des glaciers alpins

On utilise généralement la dénomination glacier alpin pour décrire les glaciers correspondant à un régime climatique caractéristique, en dehors des régions polaires (60°N à 60°S).

On s'intéresse dans le cas de notre étude aux glaciers des Alpes Françaises en tant que zone où s'accumulent successivement les couches de neige après chaque précipitation. En effet, les cristaux de glace ou les flocons de neige se forment par nucléation sur l'aérosol atmosphérique, et sont ensuite susceptibles de lessiver pendant leur croissance les aérosols et certains gaz-trace atmosphériques. Le glacier sert en quelque sorte d'enregistrement de la précipitation et des impuretés atmosphériques qu'elle contient. Ce principe sur lequel reposent toutes les études glaciologiques est lié à la nature et aux caractéristiques du glacier étudié. Il ne faut pas oublier que les glaciers alpins sont situés dans un environnement d'altitude et sont soumis à des conditions particulières de topographie, de météorologie et de fréquentation par l'homme qui peuvent modifier et perturber l'accumulation à la surface du champ de neige.

Quelles sont donc les caractéristiques des glaciers alpins, et plus particulièrement de ceux des Alpes Françaises, et quelles informations peut-on tirer de la composition chimique de la neige qui s'y accumule ?

Les Alpes s'étendent sur 175.000 km<sup>2</sup>, dont 3.200 sont recouverts de glaciers. Les glaciers des Alpes Françaises représentent une surface d'environ 300 km<sup>2</sup> dont plus d'un tiers (115 km<sup>2</sup>) est situé dans la partie française du massif du Mont Blanc (Lliboutry, 1965).

Un glacier est une masse de glace naturelle s'écoulant en permanence sous l'effet de son propre poids. Un glacier est en équilibre entre l'accumulation due aux précipitations neigeuses et à la neige transportée par le vent et les avalanches, et l'ablation due à la fonte, la sublimation ou les vélages de séracs. Dans la zone supérieure du glacier, la neige accumulée ne fond pas totalement (cette neige permanente est nommée névé) et va se transformer progressivement en glace ; l'accumulation est supérieure à l'ablation et l'on

appelle cette zone la zone d'accumulation. En aval de la zone d'accumulation, le couvert de neige qui s'est accumulé pendant l'hiver et le printemps disparaît complètement en été, et la glace est soumise à la fonte ; l'ablation est alors supérieure à l'accumulation et cette zone est appelée la zone d'ablation. La limite entre ces deux zones est située dans les Alpes entre 2700 et 2900 m d'altitude en fonction de l'exposition du glacier et l'on appelle ligne d'équilibre la ligne imaginaire séparant ces deux zones (Lliboutry, 1965).

La plupart des glaciers français sont situés à des altitudes inférieures à 4000 m. La neige est soumise à la fusion en surface dès le mois de Juin, et le névé subit la percolation de l'eau de fonte : vers 3600 m, cette fonte est suffisamment abondante pour ramener tout le névé à zéro degré. L'eau de percolation peut alors traverser toute la couche d'accumulation, modifiant alors la stratigraphie chimique et isotopique du manteau neigeux (voir Chapitre 4, 1.3.). Les glaciers dont l'altitude est inférieure à 4000 m sont donc des glaciers tempérés.

L'accumulation hivernale, c'est à dire l'accumulation de neige avant que la fonte estivale n'ait lieu, se situe dans une fourchette allant de 1 à 2,5 mètres d'eau (soit de 2 à 6 mètres de neige environ) pour des altitudes de l'ordre de 3000 à 3500 m (voir Chapitre 4). Pendant l'été, sous l'action des cycles diurne/nocturne de fusion/regel, la couche de surface se transforme progressivement en une fine couche de glace.

Les glaciers tempérés présentent certains avantages pour les études glaciologiques. Tout d'abord, ils sont très nombreux ce qui permet d'obtenir une bonne couverture spatiale de l'accumulation de neige et des impuretés qu'elle contient. Ensuite, ils sont relativement faciles d'accès à l'aide des remontées mécaniques des stations de ski qui ont tendance à équiper de plus en plus les glaciers, garants d'une certaine pratique du ski hivernal ou estival, même par saison sèche. Cette facilité d'accès permet un suivi du manteau neigeux ainsi qu'un échantillonnage de chaque chute de neige. Par contre, la pratique du ski sur glacier est un inconvénient puisqu'elle entraîne une certaine fréquentation ainsi que des modifications artificielles de la surface de la neige (dammage des pistes, comblement des crevasses, remblais de neige). Enfin, ces glaciers sont tempérés et subissent la percolation estivale. Il faut donc échantillonner le manteau neigeux avant que la percolation n'ait commencé, c'est à dire au cours du printemps. Les glaciers permettent donc d'étudier la neige qui s'accumule en automne, en hiver et au début du printemps. Par contre, on ne peut étudier la neige se déposant en été, à moins d'utiliser un collecteur de neige.

Les glaciers situés au dessus de 4000-4200 m sont appelés glaciers froids car leur



température moyenne annuelle est largement négative, et la percolation estivale y est exceptionnelle et limitée. De tels glaciers permettent ainsi d'accumuler et de stocker la neige pendant toute une année. A ces altitudes, l'accumulation annuelle est moins importante que sur les glaciers tempérés. Par exemple, l'accumulation est comprise entre 0,8 et 1,5 mètre d'eau par an au Col du Dôme (4250 m) dans le massif du Mont Blanc (Jouzel et al, 1984). On peut donc espérer qu'un carottage profond sur un glacier de ce type permette d'étudier les variations saisonnières de la précipitation alpine et les dépôts des principaux polluants pendant une longue période de temps. Mais certaines contraintes d'ordre glaciologique (topographie du socle rocheux, écoulement de la glace, transport de la neige par le vent) limitent quelque peu les possibilités d'obtenir de longues séries chronologiques.

De tels glaciers sont assez peu nombreux dans les Alpes, et actuellement seulement deux sites ont été étudiés : le Colle Gnifetti (4450 m) dans le massif du Mont Rose (Suisse) et le Col du Dôme (4250 m) dans le massif du Mont Blanc (France). Le principal inconvénient de tels glaciers est leur difficulté d'accès. En effet, l'utilisation de l'hélicoptère est indispensable pour accéder à ces sites de très grande altitude avec le matériel nécessaire à la réalisation d'un carottage ou de prélèvements de neige en surface.

Enfin, qu'il s'agisse d'un glacier froid ou d'un glacier tempéré, il ne faut pas oublier la reprise par le vent des couches de neige fraîche. Ce phénomène modifie la distribution initiale des couches et entraîne même dans certains cas leur disparition totale. Ce phénomène est rencontré sur tous les glaciers alpins et explique qu'en général, l'accumulation effective sur un glacier est inférieure au cumul des précipitations (Wagenbach, 1989). Ce phénomène n'est par pour autant un obstacle à une étude glaciologique, c'est seulement une limite imposée par un environnement naturel complexe.

Si les régions polaires permettent la reconstruction d'enregistrements isotopiques et glaciologiques à long terme (jusqu'à 160.000 ans) fournissant des informations paléoclimatiques à l'échelle du globe, les glaciers alpins couvrent des périodes de temps plus courtes (de l'ordre de la centaine d'années) et sont plutôt représentatifs d'une échelle régionale à continentale (Wagenbach, 1989).

La nature des impuretés contenues dans les glaciers de haute altitude est déterminée par l'influence de plusieurs types d'aérosols, en fonction de la hauteur respective du champs de neige vis-à-vis de la couche de mélange et des conditions locales de vent. Les différents aérosols contribuant à la composition chimique de la neige des glaciers alpins sont d'après Wagenbach (1989) :

- L'aérosol continental "de bruit de fond" c'est à dire un aérosol submicronique représentatif du transport à longue distance dans la troposphère libre continentale, qui peut être perturbé par des injections massives de poussières désertiques. C'est ce type d'aérosols qui est fréquemment observé dans les hautes régions alpines en hiver (Schwikowski et al, 1990).

- L'aérosol local ou régional provenant des basses couches troposphériques, de nos jours généralement polluées.

- L'aérosol terrigène local issu de l'érosion éolienne des sols ou roches proches du glacier.

Ainsi, les informations tirées des enregistrements glaciologiques fournis par les glaciers alpins s'étendent d'une échelle globale avec des conditions typiques "de bruit de fond", à une échelle régionale ou locale selon l'importance des phénomènes de mélange vertical des masses d'air (Wagenbach, 1989).

## 2. Choix et description des sites étudiés

### 2.1. Critères de choix des sites

Si le choix du site de prélèvements idéal repose sur des critères théoriques d'ordre glaciologique (altitude, topographie, homogénéité de l'accumulation) et pratiques liés principalement à l'accessibilité, c'est en fait plutôt le terrain lui-même qui impose certaines conditions qui feront du site choisi le meilleur compromis.

Ainsi, les sites de prélèvements retenus pour cette étude ont été sélectionnés lors de sorties préliminaires sur les glaciers, et d'une façon plutôt intuitive, tout en respectant certains principes.

Le premier critère de sélection d'un site est l'altitude. Les prélèvements doivent être réalisés dans la zone d'accumulation du glacier et l'on choisit donc une altitude supérieure à 3000 m. Cette altitude correspond en quelque sorte à une limite inférieure. On a ensuite tout intérêt à chercher les altitudes les plus grandes afin de retarder le phénomène de percolation et d'obtenir ainsi, une période d'accumulation la plus longue possible.

Le second critère retenu pour le choix d'un site en est sa facilité d'accès. En effet, le glacier doit être facilement accessible par des personnes transportant un matériel (carottier, cantine isotherme, matériel divers de prélèvement) parfois important et lourd,



nécessaire à l'échantillonnage du manteau neigeux. Ceci est réalisable assez facilement sur une dizaine de sites des Alpes Françaises grâce aux remontées mécaniques des stations de ski qui ont aménagé l'accès à certains glaciers, permettant ainsi la pratique du ski d'été, et garantissant une bonne qualité de neige même pendant les mauvaises saisons. La fréquentation d'un glacier par des skieurs et l'aménagement nécessaire à la pratique du ski sont des inconvénients car ils entraînent des modifications artificielles de l'accumulation de la neige.

Il convient donc, à partir des gares terminales des remontées mécaniques donnant accès au glacier, soit de trouver une partie du glacier non équipée et non fréquentée, par exemple en remontant en amont des plus hautes remontées mécaniques installées (Glacier de la Girose, La Grave), soit d'aller sur un glacier voisin non équipé (Glacier du Grand Sablat, Alpe d'Huez).

Enfin, nous avons choisi une distribution spatiale des sites dans chacun des principaux massifs des Alpes Françaises : le massif du Mont Blanc, le massif de la Vanoise et le massif des Ecrins, du nord au sud. Nous avons également sélectionné un site dans le petit massif des Grandes Rousses, juste au nord du massif des Ecrins (voir Figure 2.1.).

De plus, nous avons eu au cours d'une mission d'entretien du refuge Vallot (4360 m) sous le sommet du Mont Blanc, l'opportunité de bénéficier d'un vol d'hélicoptère et de réaliser ainsi, un carottage sur le glacier froid du Col du Dôme (4250 m) en Avril 1991.

Ce sont donc cinq glaciers des Alpes Françaises (dont deux dans le massif du Mont Blanc) qui ont été étudiés pendant ce travail de thèse.

## 2.2. Description des sites de prélèvement

Les cartes détaillées (IGN, 1/25.000) des glaciers décrits ci-dessous sont présentées en annexe 1.

### 2.2.1. Glacier de la Girose, La Grave

Le Glacier de la Girose est situé dans la partie nord du massif des Ecrins (également appelé massif de l'Oisans), en bordure du Parc National des Ecrins. Il est orienté au nord et bordé au sud par une ligne de crête d'où émergent les sommets du Dôme de la Lauze (3564 m), du Pic de La Grave (3669 m) et du Pic ouest du Rateau (3769 m). A l'ouest s'étend le Glacier du Mont de Lans équipé par la station de ski des Deux Alpes, et à l'est, le Glacier de la Girose est bordé par une arête rocheuse descendant du Rateau et

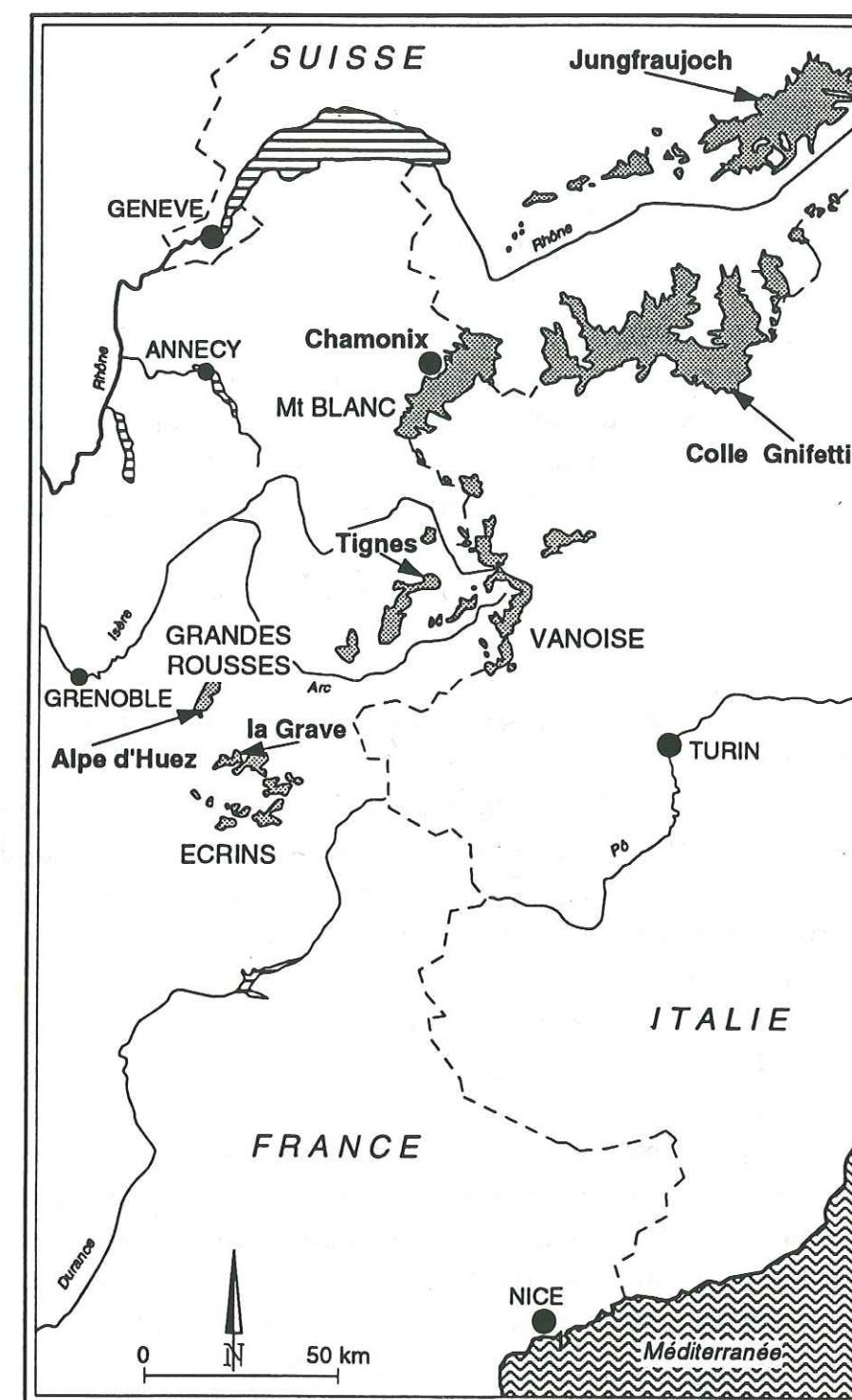


Figure 2.1 : Carte de la partie Ouest des Alpes montrant les sites de prélèvement.



comprenant la Pointe Trifide.

On accède à ce glacier en empruntant le téléphérique des Glaciers de la Meije depuis le village de La Grave. Ce glacier a été récemment équipé de deux téléskis pour la pratique du ski d'été. Le télésiège du Dôme de la Lauze permet depuis le centre du Glacier de la Girose d'accéder au Dôme, et le second, entre le Col des Ruillans et les contreforts de la Pointe Trifide permet d'accéder facilement au départ du premier télésiège.

Le Glacier de la Girose présente dans sa partie supérieure une zone d'accumulation non perturbée et située dans un triangle délimité par la Pointe Trifide, le Rateau et le Col de la Girose. Cette zone dont l'altitude est comprise entre 3350 et 3420 m est peu pentue, peu soumise aux avalanches des pentes nord-ouest du Rateau et à l'écart du passage du Col de la Girose. De plus, cette partie du glacier est située en amont du premier télésiège, et n'est donc pas fréquentée par les skieurs. On peut accéder à cette zone en 30 mn à l'aide de skis de randonnée (peaux de phoque) depuis la gare des Ruillans ou seulement en 10 mn quand les téléskis du glaciers fonctionnent.

Les prélèvements de la couche d'accumulation ont été faits sur ce glacier le 19 Avril 1989, le 30 Mai 1990 et le 7 Mai 1991, et l'accumulation de neige a été de l'ordre de 4,5 m (soit environ 1,9 m d'eau) pendant les trois saisons couvertes par ce travail. De plus, nous avons réalisé des prélèvements de neige fraîche sur ce glacier pendant les deux hivers 1989/90 et 1990/91. Cet échantillonnage commence dès que le glacier est accessible par le téléphérique (courant Janvier) et dure jusqu'en Avril.

#### 2.2.2. Le Glacier du Grand Sablat, Alpe d'Huez

Le Glacier du Grand Sablat est situé dans le massif des Grandes Rousses, au nord-ouest du massif des Ecrins. Ce glacier s'écoule vers le sud-est et son bassin d'accumulation est délimité par les sommets du Pic du Lac Blanc (3323 m), du Pic de la Pyramide (3382 m), du Pic Bayle (3465 m) et du Mont Savoyat (3345 m). Il présente dans sa partie nord un plateau situé entre 3300 et 3350 m d'altitude, en forme de triangle délimité par le Col de la Pyramide, le Pic Bayle et le Col du Grand Sablat. Cette zone propice à une étude glaciochimique est orientée au sud.

On accède à cette partie du glacier en utilisant les remontées mécaniques de la station de ski de l'Alpe d'Huez. De la gare d'arrivée du téléphérique du Pic Blanc, il faut environ 30 mn en skis de randonnée pour rejoindre le site de prélèvement, en descendant d'abord

au Col du Milieu, puis en remontant en passant sous le Pic de la Pyramide.

Nous avons échantillonné ce glacier le 23 Mai 1989, le 25 Mai 1990 et le 30 Mai 1991 et les épaisseurs de neige rencontrées sur ce glacier à la fin de la période d'accumulation ont été comprises entre 3,5 et 4,5 m (soit de 1,5 à 1,7 m d'eau).

#### 2.2.3. Les Glaciers de la Grande Motte, Tignes

Les Glaciers de la Grande Motte sont situés dans le massif de la Vanoise, à la limite du Parc National de la Vanoise. Ils s'étendent en face nord de la Grande Motte (3653 m) et, bloqués au nord par le Dôme de Pramecou, ils s'écoulent vers le nord-est (Vallon de la Leisse et Tignes) ou vers le nord-ouest (Vallée de Champagny). Ces glaciers sont largement équipés de remontées mécaniques par la station de Tignes et donc très fréquentés.

Nous avons trouvé une zone propice à notre étude, à l'aplomb du sommet de la Grande Motte. Cette zone, protégée par les crevasses de la base de la face nord de la Grande Motte est légèrement à l'écart des pistes des téléskis de Roselin. Elle est à une altitude approximative de 2980 m. On y accède depuis la gare supérieure du télécabine de la Grande Motte (station de Tignes Val-Claret), en 15 mn, en faisant une grande traversée à skis vers l'ouest, en perdant le moins d'altitude possible.

Les prélèvements ont eu lieu à Tignes le 18 Mai 1989, le 18 Mai 1990 et le 22 Mai 1991, et l'accumulation de neige rencontrée en cet endroit du glacier a été de 3,8 à 5 m (soit de 1,5 à 2 m d'eau).

#### 2.2.4. Le Col du Midi, Chamonix

Le Col du Midi (3532 m) se trouve dans le massif du Mont Blanc à proximité de l'Aiguille du Midi (3842 m). C'est une vaste zone relativement plate, limitée au nord par l'arête sud-ouest de l'Aiguille du Midi (ou arête des Cosmiques) et au sud par le versant nord du Mont Blanc du Tacul (4248 m). Le Col du Midi est la partie supérieure d'un glacier s'écoulant à l'ouest vers le Glacier des Bossons, mais surtout à l'est par la Vallée Blanche et au sud-est vers le Glacier du Géant.

Le Col du Midi est facilement accessible en utilisant le téléphérique de l'Aiguille du



Midi à partir de Chamonix. Il faut descendre l'arête neigeuse nord-est de l'Aiguille du Midi puis se diriger au sud pour passer sous la face sud de cette aiguille. Si la descente à pieds au Col du Midi est assez courte (30 mn) et agréable, la remontée jusqu'à la gare du téléphérique peut se révéler pénible quand on est chargés du matériel de carottage et de la carotte de neige prélevée.

Les hauteurs de neige mesurées le 9 Juin 1989, le 15 Juin 1990 et le 28 Mai 1991 ont été comprises entre 5 et 6 m (soit de 2 à 2,4 m d'eau).

### 2.2.5. Le Col du Dôme

Le Col du Dôme (4250 m) est situé en plein centre du massif du Mont Blanc, à proximité du sommet du Mont Blanc (4807 m). Ce col sépare le Dôme du Goûter (4304 m) de l'arête nord-ouest du Mont Blanc (ou arête des Bosses, voie normale d'ascension du Mont Blanc). Au sud du col s'écoule le Glacier du Dôme dans le versant Miage du Mont Blanc, et au nord-est, le glacier formé au Col du Dôme descend vers le Grand Plateau, le Petit Plateau pour rejoindre à la Jonction les glaciers de Taconnaz et des Bossons.

Le Col du Dôme n'est accessible avec du matériel lourd que par hélicoptère. Par contre, la proximité de l'observatoire Vallot (4360 m) permet d'y rester quelques jours.

Le Col du Dôme est un site très venté où l'accumulation est assez irrégulière. A cette altitude, nous sommes en présence d'un glacier froid, et la couche de neige annuelle est de l'ordre de 2 à 3 m (soit de 1 à 1,5 m d'eau).

Nous avons réalisé au Col du Dôme un carottage de 13 m à l'aide d'un carottier SIPRE le 11 Avril 1991, lors d'une mission d'entretien à l'observatoire Vallot.

## 3. Nomenclature

Nous n'avons pas utilisé dans cette étude, à part pour le Col du Dôme, les noms des glaciers pour décrire les sites de prélèvements. En effet, ces noms risquent d'être inconnus pour un lecteur qui ne soit pas un adepte de la randonnée à skis ou de l'alpinisme. Aussi, nous avons préféré le nom des stations de ski par lesquelles on accède à ces glaciers, en espérant que cette nomenclature soit plus évocatrice d'un point de vue géographique.

D'autre part, la saison d'accumulation automne/hiver/printemps est à cheval sur deux années. Nous avons utilisé la date à laquelle a été fait le prélèvement, au printemps, en fin de période d'accumulation, pour caractériser le carottage.

Ainsi, pour décrire le carottage fait sur le glacier de la Girose, La Grave, le 30 Mai 1990, à la fin de la période d'accumulation 1989/1990, nous utiliserons la nomenclature LA GRAVE 90.

Nous ferons donc référence dans cette étude à quatre sites : LA GRAVE, ALPE D'HUEZ, TIGNES et CHAMONIX, et trois années : 89, 90, 91.

Dans cette nomenclature, CHAMONIX fait référence au Col du Midi, puisque comme nous l'avons déjà signalé, nous ne "débaptiserons" pas le Col du Dôme, qui sera d'ailleurs traité à part de ces quatre glaciers tempérés.



**CHAPITRE 3 :****Méthodologie d'étude**

### **CHAPITRE 3 : METHODOLOGIE D'ETUDE**

Les premières études concernant la composition chimique de la neige des glaciers alpins d'altitude (Psenner et Nickus, 1986 ; Neftel et al, 1987 ; Ronseaux et Delmas, 1988 ; Wagenbach et al, 1988 ; Delmas, 1989 ; Puxbaum et al, 1991) ont montré que les concentrations des éléments mesurés sont assez variables, et que, si en général, elles sont supérieures à celles des neiges et glaces des régions polaires, elles peuvent parfois être très faibles (de l'ordre de quelques  $\text{ng.g}^{-1}$  ou ppb). Nous avons donc adopté des méthodes de prélèvement et de conditionnement propres semblables à celles utilisées en régions polaires, afin d'éviter toute contamination de nos échantillons :

- Le matériel utilisé est lavé avec précaution au laboratoire à l'aide d'eau ultrapure (obtenue sur système purificateur d'eau Millipore, résistivité 18 M $\Omega$ ).
- L'échantillon n'entre en contact qu'avec du matériel propre sans être touché par l'opérateur toujours muni de gants propres.
- Une technique de décontamination efficace est utilisée quand on ne peut garantir un prélèvement non contaminant (carottages).

Les techniques analytiques utilisées ont été développées au LGGE pour l'analyse des ultratrace dans les neiges et glaces polaires.

Nous avons effectué deux types de prélèvements au cours de cette étude : les carottages intégrant l'accumulation de neige pendant toute une saison automne/hiver/printemps, et des prélèvements de neige fraîche pour suivre de façon plus fine l'évolution du manteau neigeux, et pour mettre en évidence les événements particuliers (apports ponctuels de polluants, épisodes de poussières sahariennes) et leur impact sur la composition chimique de la neige déposée.

L'objectif de ce chapitre est de décrire les étapes conduisant de l'échantillonnage sur le glacier à l'analyse au laboratoire.



## 1. Prélèvement et conditionnement des échantillons

### 1.1. Les carottages

La couche de neige à échantillonner à la fin de la période d'accumulation a une hauteur qui peut aller jusqu'à 7 m. Une technique de prélèvement en puits est alors impossible et pour prélever de telles couches de neige, nous avons utilisé un carottier manuel de type SIPRE.

#### 1.1.1. Réalisation du carottage

Le carottier SIPRE est un carottier métallique manuel qui permet d'obtenir une carotte de neige d'un diamètre d'environ 7,5 cm. Malgré les précautions prises sur le terrain, il est très difficile d'obtenir un carottage propre. Il s'agit plutôt de limiter les risques de contamination au moment du carottage, l'échantillon non contaminé étant ensuite extrait du centre de la carotte par une technique de recarottage au laboratoire.

Le carottier est "nettoyé" sur le glacier en réalisant une première passe qui ne sera pas échantillonnée. On commence alors le carottage. Les carottes sont extraites après chaque passe par la tête du carottier, et se présentent sur les glaciers alpins en morceaux de 5 à 50 cm. Elles sont emballées par un opérateur muni de gants propres dans des gaines en polyéthylène fermées par un noeud. Les carottes emballées sont conservées sous la neige pendant la durée nécessaire à la réalisation du carottage (de 2 à 6 heures en fonction de la profondeur).

Les carottes sont ramenées au laboratoire dans une cantine isotherme. Il n'est pas possible d'apporter cette cantine sur le lieu du carottage, et celle-ci est laissée à la gare d'arrivée du téléphérique utilisé. Quand le carottage est terminé et le matériel rangé, les carottes sont regroupées dans un grand sac polyéthylène et ramenées jusqu'à la cantine isotherme dans le sac à dos de l'un des opérateurs. Ce transfert est en général assez court car le site de prélèvement est situé le plus souvent en amont de la station supérieure du téléphérique et quelques minutes suffisent pour la rejoindre à l'aide de skis. Les carottes sont alors déposées dans la cantine isotherme qui, garnie de neige, permet de les rapporter sans qu'elles fondent jusqu'au laboratoire où elles sont conservées en chambre froide.

Le Col du midi à Chamonix est le seul site qui soit en aval du téléphérique, et remonter

l'arête neigeuse de l'Aiguille du Midi, chargés de la carotte et du carottier peut alors prendre 45 mn. Une petite partie de carotte peut alors connaître une fusion en surface (60 cm en 1989 et 20 cm en 1991) et n'est alors plus utilisable. C'est le seul problème que nous ayons rencontré pour ce type de prélèvements.

#### 1.1.2. Echantillonnage et décontamination des carottes

Afin d'obtenir des échantillons propres, les carottes sont décontaminées au laboratoire, en chambre froide (-15°C), sous hotte à flux laminaire.

Les carottes de neige obtenues sur les glaciers alpins sont constituées de morceaux de 5 à 50 cm de longueur, mais en général de l'ordre de 10 à 15 cm. Nous avons décidé d'utiliser ces fractures naturelles pour délimiter les échantillons. Pour obtenir le volume minimum d'eau de fusion nécessaire à nos analyses (30 ml), il faut un morceau de carotte d'au moins 7 cm. Les morceaux de plus de 15 cm ont été découpés en plusieurs échantillons.

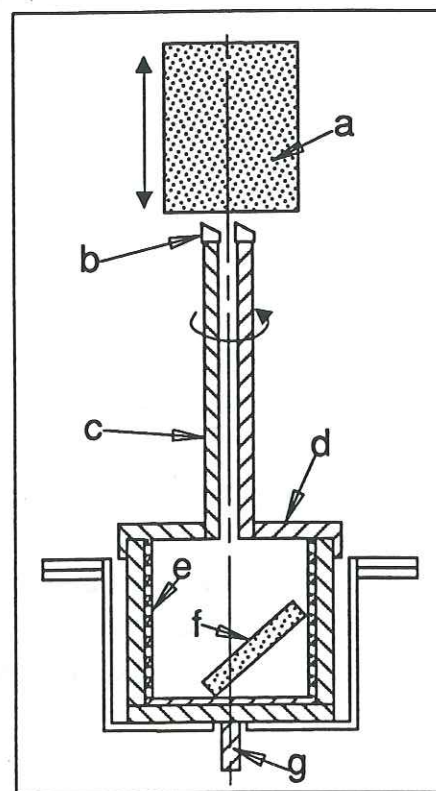
Les morceaux découpés sont mesurés et pesés pour déterminer leur densité. Les extrémités supérieure et inférieure du morceau de carotte sont grattées sur 2 mm avec une scie en inox préalablement nettoyée à l'eau ultrapure. Le centre non contaminé de la carotte est extrait en utilisant un mini-carottier en inox (Legrand, 1985 ; Legrand et Delmas, 1987)(Figure 3.1.). On place dans le réservoir du mini-carottier un sachet en polyéthylène propre afin de récupérer directement le centre de la carotte sans qu'il ne soit touché par l'opérateur. Ces sachets sont préparés par soudure à partir de gaine polyéthylène rincée 3 fois à l'eau ultrapure et ouverts juste avant le recarottage. On referme le sachet contenant l'échantillon par soudure, et on le conserve en chambre froide jusqu'à sa fusion avant l'analyse.

#### 1.1.3. Fonte et filtration des échantillons

Avant analyse, les échantillons sont fondus à température ambiante à l'abri de l'air sous hotte à flux laminaire, directement dans leur sachet en polyéthylène.

La neige alpine peut contenir d'importantes quantités de poussières minérales (voir par exemple : Delmas, 1989). Ces poussières basiques peuvent interagir avec l'eau de fusion de l'échantillon de neige qui a généralement un caractère acide, ou avec l'éluant acide





**Figure 3.1 :** Mini-carottier en inox utilisé pour la décontamination des carottes.  
(a: carotte de neige, b: dents en inox, c: tube carottier, d: réservoir en inox,  
e: sachet polyéthylène propre, f: échantillon recarotté, g: motoréducteur).

utilisé en chromatographie ionique (Legrand, 1987), solubilisant alors une certaine quantité de cations (particulièrement  $\text{Na}^+$ ), et modifiant ainsi la composition chimique de l'échantillon. D'autre part, l'introduction de poussières dans le chromatographe est à éviter car elles se déposent sur les filtres en verre fritté en tête de colonne, perturbant ainsi les injections suivantes en libérant des ions. Il est donc préférable de filtrer les échantillons de neige des glaciers alpins avant leur analyse.

Nous avons utilisé des filtres Nucléopore (porosité  $0,4 \mu\text{m}$ , diamètre  $13 \text{ mm}$ ) dont l'efficacité de filtration pour des poussières minérales (aluminium pris comme élément de référence) est de l'ordre de 95% (Delmas, 1989). Les filtres sont montés sur des supports Nucléopore "Pop-top" adaptables sur un embout de seringue. Ces supports de filtres sont nettoyés selon la procédure suivante :

- Lavage à l'eau ultrapure.
- Passage au four à micro-ondes dans l'eau ultrapure.
- Rinçage à l'eau ultrapure.
- Nouveau passage au micro-ondes.
- Nouveau rinçage.
- Stockage dans l'eau ultrapure (dans Accuvettes).

L'échantillon filtré est récupéré dans un flacon polyéthylène de 60 ml préalablement lavé selon le procédé suivant :

- Lavage à l'eau ultrapure.
- Passage au four à micro-ondes dans l'eau ultrapure.
- Rinçage à l'eau ultrapure.
- Nouveau passage au micro-ondes.
- Nouveau rinçage.
- Séchage sous hotte à flux laminaire en salle blanche.
- Stockage sous double gaine polyéthylène.

L'échantillon est alors prêt à être analysé. Il sera conservé dans ce flacon en polyéthylène et gelé entre chaque étape analytique.

## 1.2. Echantillonnage de neige fraîche

Le prélèvement de neige fraîchement tombée ne peut être réalisé à l'aide d'un carottier car la neige n'a pas eu le temps de se transformer par métamorphisme ni de se densifier par tassement, et elle n'a pas suffisamment de cohésion pour former une carotte. De plus, les épaisseurs rencontrées sur le glacier après une chute de neige sont en général peu importantes, de l'ordre de quelques dizaines de cm. La plus grosse accumulation que nous ayons eu à échantillonner fût 2,2 m de neige accumulée pendant une semaine de tempête en Février 1990.

On peut donc utiliser une technique de prélèvement en puits. Un puits est un trou creusé dans la neige afin d'échantillonner la couche de neige sur l'une des parois de ce trou. Il convient de faire l'échantillonnage du puits sur une paroi à l'ombre. Le prélèvement en puits nécessite d'importantes précautions car l'échantillon est extrait directement de la paroi du puits et peut être facilement contaminé par la personne qui effectue le prélèvement. Certaines précautions sont donc à prendre pour obtenir un



prélèvement de qualité (Legrand et Delmas, 1987) :

- L'opérateur doit porter des vêtements et des gants propres, ainsi qu'un masque non émetteur de particules.
- Le matériel utilisé à l'intérieur du puits au contact avec la neige échantillonnée doit être très propre.
- Les sachets ou flacons contenant l'échantillon doivent être immédiatement et hermétiquement fermés après l'échantillonnage.

Pour dégager et découper les tranches successives de neige nous avons utilisé des plaques en inox ayant subi le traitement de lavage suivant :

- Lavage à l'eau ultrapure.
- Passage au bain à ultrasons.
- Rinçage à l'eau ultrapure.
- Séchage sous hotte à flux laminaire.
- Stockage sous gaine polyéthylène.

Les échantillons ont été prélevés dans des flacons de verre SCHOTT de 100 ml nettoyés au laboratoire selon le procédé décrit ci-dessus. Ces flacons sont hermétiques grâce à un joint plastique situé sur le col du flacon, et à leur bouchon en matière plastique.

Les flacons contenant les échantillons sont ramenés du glacier à la station supérieure du téléphérique dans une gaine polyéthylène remplie de neige. Ils sont alors transférés dans une cantine isotherme et rapportés au laboratoire où ils sont conservés en chambre froide, sans être fondus.

Les échantillons de neige fraîche ont été fondus directement dans les flacons de verre avant analyse. Ces échantillons n'ont pas été filtrés (voir partie 2.1.).

## 2. Techniques analytiques

### 2.1. Problèmes de contamination

Le problème de la contamination des échantillons lors du traitement ou de l'analyse est un facteur limitant pour l'étude de la composition chimique des neiges et glaces des régions polaires ou des glaciers alpins à cause des très faibles concentrations rencontrées.

Il convient donc de connaître ces phénomènes de contamination et de savoir s'en affranchir afin d'obtenir des résultats de qualité.

Le traitement analytique, la manipulation des échantillons et le choix des matériaux utilisés ont été adoptés dans l'optique de minimiser les risques de contamination.

#### 2.1.1. Contamination par les gaz ambiants

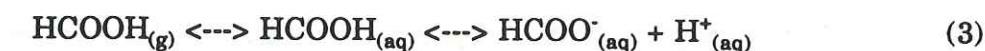
Le problème de contamination par les gaz présents dans l'atmosphère du laboratoire se pose quand de tels gaz sont susceptibles de se dissoudre dans l'échantillon liquide, libérant ainsi en solution un ou plusieurs ions à analyser.

Ce phénomène a été mis en évidence pour l'ammonium (Legrand et al, 1984 ; Legrand, 1985 ; Legrand et Delmas, 1987) :



Cette contamination peut être facilement minimisée en commençant les analyses par la mesure des cations monovalents ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ) par chromatographie ionique (Legrand et al, 1984).

Les acides acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) et formique ( $\text{HCOOH}$ ) sont également présents dans l'atmosphère du laboratoire et sont susceptibles de perturber les mesures des ions acétate ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) et formate ( $\text{HCOO}^-$ ) par contamination gazeuse (Saigne et al, 1987 ; Feniet, 1990 ; Hewitt et Cragin, 1991) :



Nous avons mesuré ces acides dans les échantillons de neige fraîche en prenant les précautions suivantes afin de limiter ce risque de contamination :

- Les échantillons de neige fraîche ont été prélevés dans des flacons de verre fermés hermétiquement.
- Les anions ont été mesurés de suite après fusion (avant ou en même temps que les cations).



### 2.1.2. Contamination par les matériaux

Le matériel en matière plastique (gaine et flacons polyéthylène, accuvettes) correctement lavé convient bien à l'analyse des ions majeurs :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  (Legrand, 1985 ; Legrand et Delmas, 1987). Nous avons donc utilisé ce type de matériau pour le conditionnement et l'analyse de nos carottages (voir 1.1.).

Nous avons également testé la contamination éventuelle lors de la filtration. Ainsi, après filtration de 10 ml d'eau ultrapure sur nos filtres Nucléopore, nous avons mesuré des concentrations de 1,5 ppb de  $\text{SO}_4^{2-}$ , et de 0,5 ppb de  $\text{Na}^+$  et  $\text{NH}_4^+$ . Ces contaminations (qui restent négligeables devant les concentrations de ces ions dans la neige alpine) sont dues au filtre et non à son support car elles disparaissent quand on filtre de nouveau 10 ml d'eau ultrapure. Nous avons donc systématiquement "rincé" nos filtres avec 10 ml d'eau ultrapure avant chaque filtration.

Par contre, si les objets en matière plastique conviennent bien à l'analyse des ions majeurs, ce n'est pas le cas pour les acides carboxyliques. En effet les matériaux plastiques relarguent en solution les ions  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{HCOO}^-$  (Saigne et al, 1987 ; Feniet, 1990). Aussi, Saigne et al (1987) recommandent l'utilisation du verre, non contaminant pour ces composés comme pour les ions majeurs, pour tous les objets entrant en contact avec l'échantillon. C'est pourquoi, nous avons choisi les flacons de verre SCHOTT pour l'échantillonnage de neige fraîche, dont l'un des objectifs était la mesure des acides carboxyliques dans la précipitation alpine.

Il nous est apparu que la filtration représentait pour les acides carboxyliques un risque de contamination par les gaz ambiants (goutte à goutte) et par les matériaux du filtre et de son support (polycarbonate). En effet, cette opération entraîne une contamination de 2 à 3 ppb pour  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{HCOO}^-$  et nous avons préféré ne pas filtrer les échantillons de neige fraîche (à part pour les plus importants événements de poussières sahariennes, pour lesquels d'ailleurs de telles contaminations restent négligeables devant les grandes concentrations mesurées).

Enfin, nous avons également déterminé les concentrations en  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{HCOO}^-$  (partiellement) dans la carotte du Col du Dôme. Nous n'avons pas eu le temps d'adapter notre technique de recarottage et les échantillons du Col du Dôme ont donc été recueillis et fondus dans les sachets de gaine polyéthylène (voir 1.1.) potentiellement contaminants pour les acides carboxyliques (Saigne et al, 1987 ; Feniet, 1990). Nous avons donc évalué cette contamination (qui est assez variable d'un rouleau de gaine à un autre, selon

l'atmosphère dans laquelle il a été stocké) en laissant tremper 30 ml d'eau ultrapure (volume moyen de l'échantillon liquide) dans un sachet pendant 30 mn (temps nécessaire à la fusion de l'échantillon). Nous avons ainsi évalué la contamination due aux sachets en polyéthylène que nous avons utilisé pour ce recarottage (moyenne des 3 tests effectués) à 2 ppb pour  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et 17 ppb pour  $\text{HCOO}^-$ .

## 2.2. La chromatographie ionique

### 2.2.1. Principe

La technique d'analyse par chromatographie ionique a été développée au LGGE pour l'étude des ions majeurs ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) au niveau du ppb dans les neiges et glaces polaires (Legrand et al, 1984 ; Legrand, 1985 ; Legrand et Delmas, 1987). Elle a été récemment optimisée et étendue à l'étude des anions organiques, acétate et formate, ainsi qu'au fluorure (Saigne et al, 1987 ; Feniet, 1990).

La chromatographie ionique est fondée sur le principe de séparation d'espèces ioniques sur résine par réaction d'échange d'ions. Une phase mobile (éluant) se déplace en continu sur une phase fixe (résine de la colonne de séparation) où les espèces ioniques sont plus ou moins retenues en fonction de leur affinité avec les sites actifs de la résine. L'éluant est ensuite neutralisé par réaction acide/base à travers la micro-membrane du module de suppression, où le régénérant circule à contre-courant. La détection des espèces ioniques se fait par conductimétrie (voir Figure 3.2.).

Cette technique analytique très "puissante" car pluriélémentaire, et ultra-sensible (fraction de ppb) est parfaitement adaptée à l'analyse des traces contenues dans la neige ou la glace des régions polaires ou des glaciers alpins. Ainsi, avec deux chromatographes de type DIONEX 4000 travaillant en parallèle pour l'analyse des anions et des cations, on mesure les principaux ions en solution en 15 mn environ. Il ne reste plus ensuite qu'à effectuer la titration acide.

### 2.2.2. Conditions opératoires

Nous avons utilisé deux types d'appareils de chromatographie ionique : un appareil DIONEX modèle 2010i double canal, et deux appareils DIONEX modèles 4000i et 4500i à pompe à gradient, laquelle permet de faire varier la concentration de l'éluant en cours



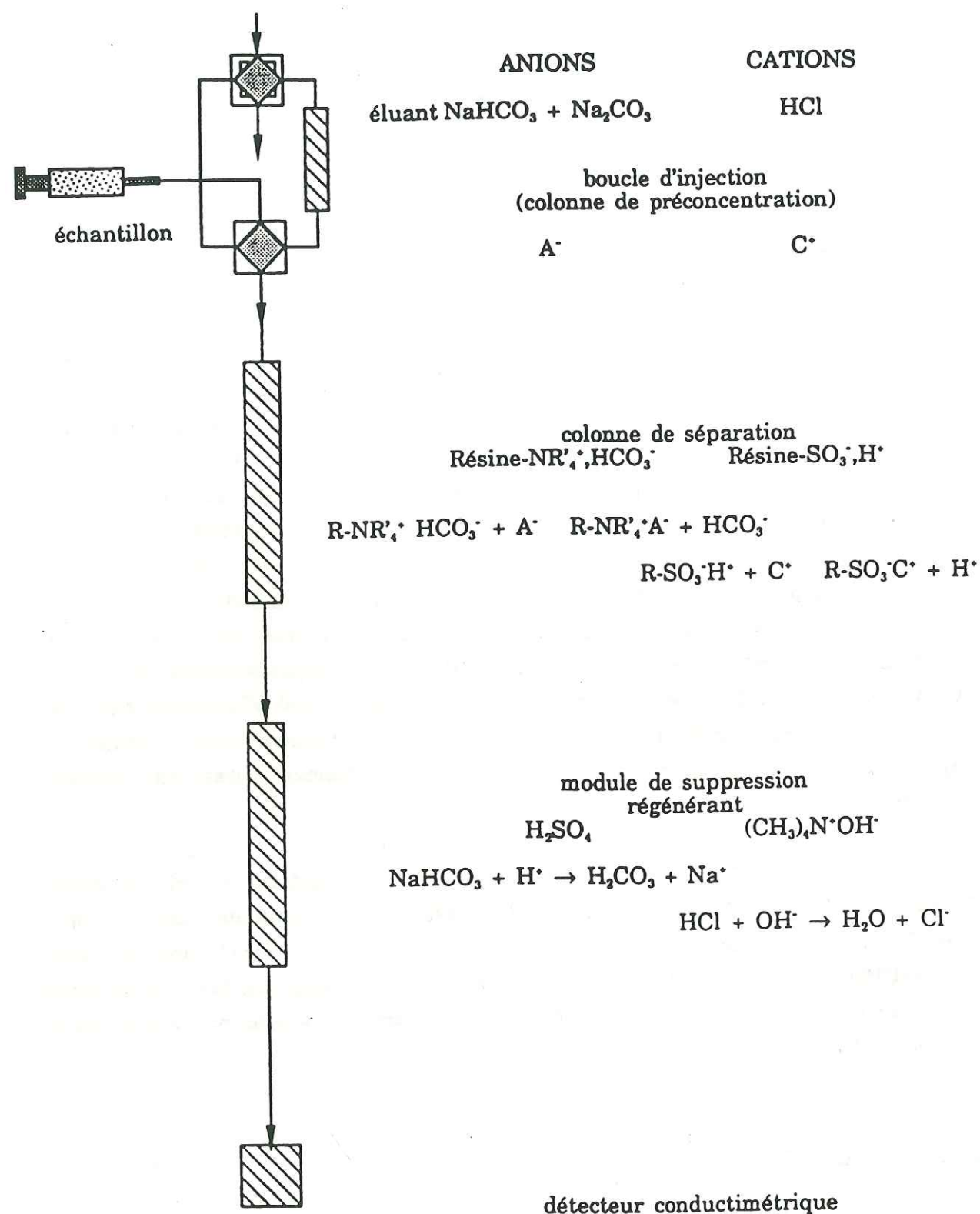


Figure 3.2 : Schéma de principe de la chromatographie ionique (d'après Feniet, 1990).

d'analyse ce qui permet de séparer sur un même chromatogramme les ions fortement ou faiblement retenus. On peut de cette façon mesurer en une analyse  $\text{F}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  et  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  pour les anions, ainsi que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  pour les cations, ce qui nécessite deux analyses avec des conditions opératoires différentes sur l'appareil DIONEX 2010i.

Les conditions opératoires sur le chromatographe DIONEX 2010i sont regroupées dans le tableau 3.1. Ce sont les conditions initiales (Legrand et al, 1984 ; Legrand et Delmas, 1987) modifiées par l'apparition récente des micro-membranes de neutralisation et des modules de régénération à surpression, et par l'utilisation d'un nouvel éluant pour la mesure des cations divalents (Delmas, 1989 ; Feniet, 1990).

	$\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$	$\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$
Col. séparation	CS1	CS1	AS4
Eluant	$\text{HCl}$ , 14 mM	$\text{HCl}$ , 25 mM DAP, 3 mM	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 4 mM $\text{NaHCO}_3$ , 2,5 mM
Débit éluant	2,3 ml/mn	2,3 ml/mn	2 ml/mn
Col. surpression	CMMS1	CMMS1	AMMS
Régénérant	TMAOH, 40 mM	TMAOH, 100 mM	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , 15 mM
Préconcentration	TCC1	TCC1	Boucle
Vol. injection	2 ml	5 ml	250 $\mu\text{l}$

Tableau 3.1 : Conditions de travail sur chromatographe DIONEX 2010i (TMAOH = Hydroxyde de tétraméthylammonium, DAP = Acide diaminopropionique).



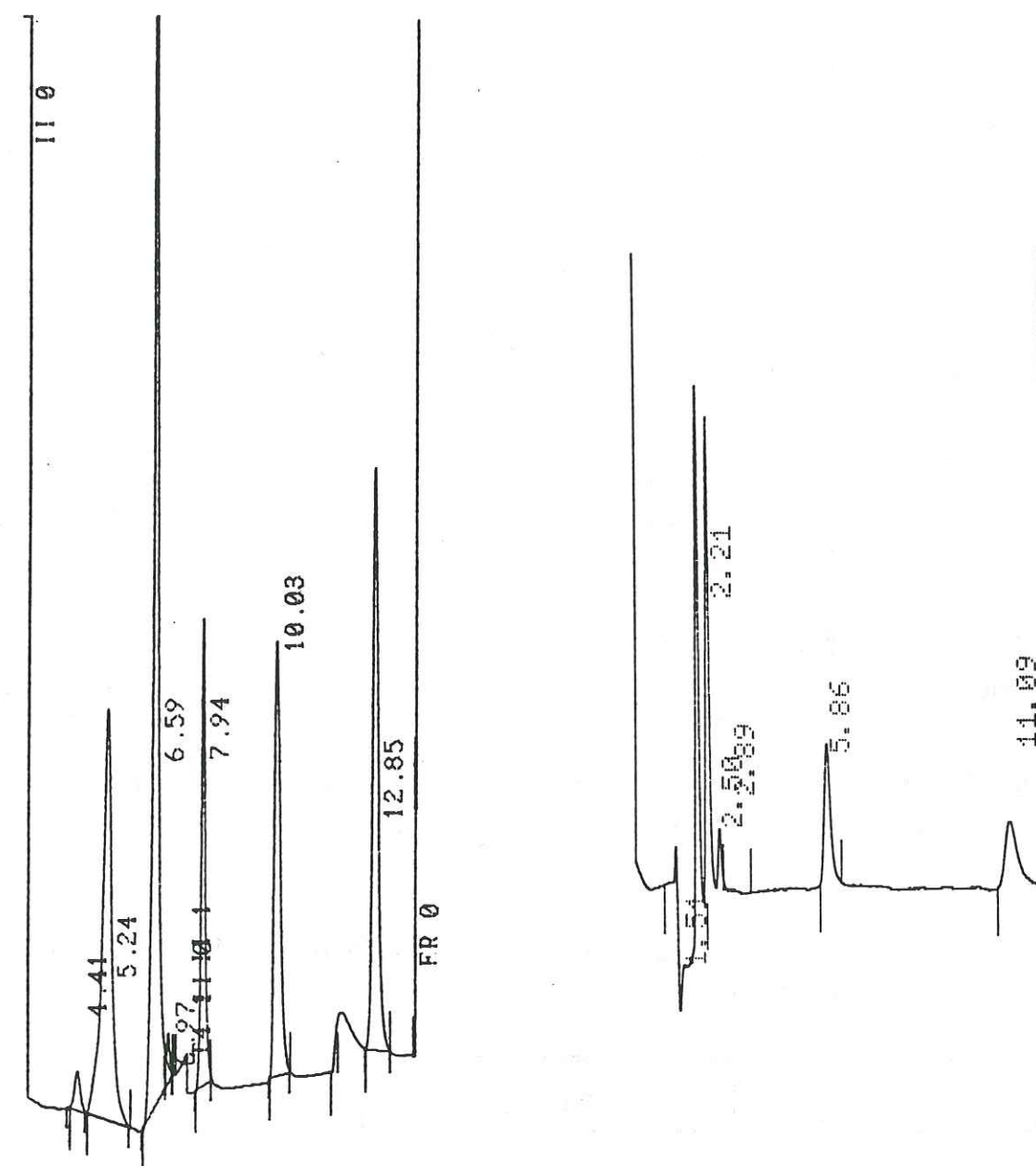
Les conditions opératoires sur les appareils DIONEX 4500i (cations) et 4000i (anions) ont été récemment mises au point au laboratoire (Legrand et al, 1992), et sont présentées dans le tableau 3.2.

	Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , HCOO <sup>-</sup> Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Colonne séparation	CS10	AS5A
Eluant	HCl, 6 mM DAP, 5,7 mM	NaOH (gradient) 0,5 à 30 mM
Débit éluant	1 ml/mn	1,8 ml/mn
Colonne surpression	CMMS1	AMMS
Régénérant	TMAOH, 100 mM	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 25 mM
Préconcentration	TCC1	ATC1
Volume d'injection	5 ml	5 ml

**Tableau 3.2 :** Conditions de travail sur les chromatographes Dionex 4500i (cations) et Dionex 4000i (anions). TMAOH = Hydroxyde de tétraméthylammonium, DAP = Acide diaminopropionique.

Les paramètres d'étalonnage : gammes, erreurs moyennes au seuil de 5%, limites de détection, sont regroupés dans le tableau 3.3. On trouvera dans l'annexe 2 le tracé de ces droites d'étalonnage et le détail des calculs des erreurs analytiques.

La figure 3.3. présente deux chromatogrammes-type obtenus sur les appareils Dionex 4000i pour les anions, et 4500i pour les cations.



**Figure 3.3 :** Chromatogrammes-type obtenus pour les anions (à gauche), et pour les cations (à droite), sur les appareils Dionex 4000i et 4500i.

Anions (de gauche à droite) : F<sup>-</sup>: 0,2 ppb; CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>: 10 ppb; HCOO<sup>-</sup>: 10 ppb; Cl<sup>-</sup>: 20 ppb; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 50 ppb et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: 50 ppb.

Cations (de gauche à droite) : Na<sup>+</sup>: 10 ppb; NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 10 ppb; K<sup>+</sup>: 2 ppb; Mg<sup>2+</sup>: 4 ppb et Ca<sup>2+</sup>: 8 ppb.



	Gamme étalonnage	Erreur moyenne	Limite détection
Na <sup>+</sup>	0 - 5	0,03	0,03
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0 - 10	0,40	0,05
K <sup>+</sup>	0 - 3	0,10	0,05
Mg <sup>2+</sup>	0 - 3	0,04	0,03
Ca <sup>2+</sup>	0 - 16	0,30	0,10
Cl <sup>-</sup>	0 - 6	0,23	0,05
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0 - 20	0,28	0,05
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0 - 30	0,46	0,05
F <sup>-</sup>	0 - 2	0,05	0,01
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0 - 1	0,05	0,05
HCOO <sup>-</sup>	0 - 1	0,05	0,05

**Tableau 3.3 :** Gammes d'étalonnage, erreurs moyennes et limites de détection pour chacun des éléments analysés (unités :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ , et ppb pour F).

Enfin, le tableau 3.4. présente la répartition de l'analyse des différents échantillonnages sur chacun des chromatographes.

	Cations	Anions
Carottages 89, 90, 91	2010i	2010i
Neige fraîche 90	2010i	4000i
Neige Fraîche 91	4500i	4000i
Col du Dôme	4500i	4000i

**Tableau 3.4 :** Appareils de chromatographie ionique Dionex utilisés selon les différents échantillonnages.

### 2.3. Mesure de l'acidité (teneur en proton) ou de l'alcalinité (teneur en carbonate)

Nous avons effectué la mesure de l'acidité (teneur en proton) ou de l'alcalinité (teneur en carbonate) par une méthode de titration acide développée au laboratoire (Legrand, 1980 ; Legrand et al, 1982). Cette méthode présente plusieurs avantages vis-à-vis d'une méthode classique de mesure du pH :

- Elle est plus précise dans le cas des solutions de faible force ionique (cas des neiges polaires ou alpines).

- Elle permet de s'affranchir du problème de dissolution du gaz carbonique (CO<sub>2</sub>) atmosphérique dans la solution à analyser.

- Elle permet une titration précise des carbonates (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) qui est indispensable à l'obtention du bilan ionique de la précipitation alpine (la neige alpine est fortement influencée par les apports de poussières sahariennes pour lesquelles HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> représente l'anion majeur, voir Chapitre 7, 1.1.).

#### 2.3.1. Principe

La mesure de l'acidité ou de l'alcalinité est fondée sur les équilibres d'une solution contenant un ou plusieurs acides ou bases, ainsi que de la dissolution du CO<sub>2</sub> atmosphérique (Stumm et Morgan, 1970).

Quelle peut être l'influence de la solubilisation du CO<sub>2</sub> dans une eau pure (ne contenant ni acide, ni base) ?

La dissociation de l'eau s'écrit :



Si on laisse s'équilibrer cette eau avec l'atmosphère, le CO<sub>2</sub> va se dissoudre selon la loi de Henry :



H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>\*</sup> représente la somme des fractions hydratée de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, et non-hydratée, CO<sub>2(aq)</sub> (Stumm et Morgan, 1970). H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>\*</sup> agit alors comme un diacide faible :





Les constantes d'équilibre de ces réactions (à 25°C et 1 atm) sont respectivement :

$$(\text{H}^+).(\text{OH}^-) = 10^{-14} \quad (8)$$

$$K_h = (\text{H}_2\text{CO}_3^*)/p\text{CO}_2 = 10^{-1,5} \quad (9)$$

$$K_1 = (\text{H}^+).(\text{HCO}_3^-)/(\text{H}_2\text{CO}_3^*) = 10^{-6,3} \quad (10)$$

$$K_2 = (\text{H}^+).(\text{CO}_3^{2-})/(\text{HCO}_3^-) = 10^{-10,25} \quad (11)$$

L'électroneutralité de la solution s'exprime :

$$(\text{H}^+) = (\text{HCO}_3^-) + (\text{OH}^-) + 2(\text{CO}_3^{2-}) \quad (12)$$

ce qui peut se simplifier dans le cas d'un diacide faible par :

$$(\text{H}^+) = (\text{HCO}_3^-) \quad (13)$$

(9) et (10) permettent d'écrire que :

$$(\text{H}^+).(\text{HCO}_3^-) = K_1.K_h.p\text{CO}_2 \quad (14)$$

et ainsi :

$$(\text{H}^+)^2 = K_1.K_h.p\text{CO}_2 \quad (15)$$

On peut donc directement calculer l'acidité libérée par la dissolution de  $\text{CO}_2$ . Ainsi, l'acidité d'une eau pure en équilibre avec une atmosphère contenant 320 vpm de  $\text{CO}_2$  est de 2,2  $\mu\text{eq.l}^{-1}$  (pH=5,65) (Charlson et Rodhe, 1982), mais elle peut atteindre 3,2  $\mu\text{eq.l}^{-1}$  (pH=5,49) quand la concentration en  $\text{CO}_2$  est de 600 vpm comme c'est le cas dans l'atmosphère confinée d'un laboratoire (Legrand et al, 1982). On considèrera donc une solution dont le pH est inférieur à 5,65 du fait de composés acides d'origine naturelle ou anthropique comme acide, et comme alcaline quand son pH est supérieur à 5,65 (Charlson et Rodhe, 1982).

Au moment de la fonte, du  $\text{CO}_2$  atmosphérique peut venir se dissoudre dans l'échantillon, formant ainsi de l'acide carbonique qui vient perturber l'acidité propre

contenue initialement dans la neige. Il convient donc de s'affranchir de ce phénomène, de dissolution du  $\text{CO}_2$ , ce que permet notre méthode de mesure.

En présence d'un acide fort AH de concentration  $C_A$ , il convient d'ajouter aux équilibres écrits précédemment celui de la dissociation totale de AH :



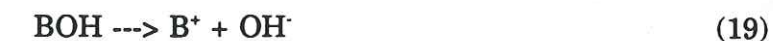
Dans ce cas, nous pouvons écrire que  $(\text{A}^-)=C_A$  et l'électroneutralité devient :

$$(\text{H}^+) = C_A + (\text{HCO}_3^-) \quad (17)$$

et, d'après (9) :

$$(\text{H}^+) = C_A + K_1.(\text{H}_2\text{CO}_3^*)/(\text{H}^+) \quad (18)$$

De même, en présence d'une base forte BOH de concentration  $C_B$ , on peut écrire :



et l'expression de l'électroneutralité :

$$(\text{B}^+) + (\text{H}^+) = (\text{HCO}_3^-) + 2.(\text{CO}_3^{2-}) + (\text{OH}^-) \quad (20)$$

soit, d'après les expressions des constantes (9), (10) et (11), et avec  $(\text{B}^+)=C_B$  :

$$C_B + (\text{H}^+) = K_1.(\text{H}_2\text{CO}_3^*)/(\text{H}^+) + 2.K_1.(\text{H}_2\text{CO}_3^*).K_2/(\text{H}^+)^2 + 10^{-14}/(\text{H}^+) \quad (21)$$

Les équations (18) et (21) sont tracées sur la figure 3.4. avec les valeurs de constantes utilisées par Stumm et Morgan (1970).

Il apparaît que dans les cas de faible acidité ou alcalinité (partie en grisé de la figure 3.4.), la relation acidité-pH ou alcalinité-pH n'est pas linéaire. Une simple mesure de pH ne peut alors permettre de déterminer avec précision l'acidité ou l'alcalinité.

Le principe de la titration acide que nous avons utilisée est basé sur la méthode dite "des ajouts dosés". Cette méthode utilise l'équation de Nernst et l'exploitation graphique de Gran (Legrand, 1980 ; Legrand et al, 1982). La solution à titrer est placée dans une



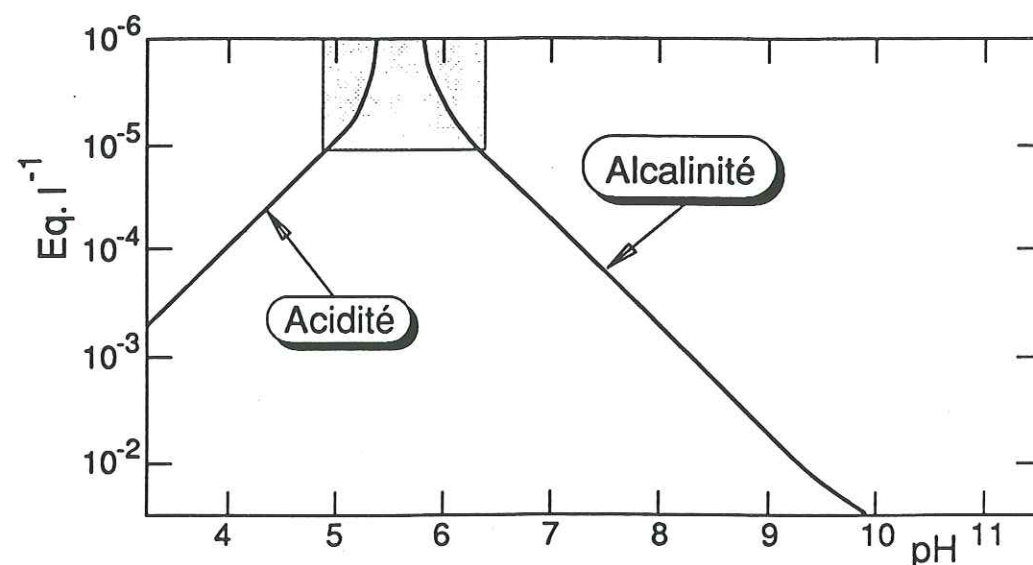


Figure 3.4 : Acidité et Alcalinité d'une solution en présence de  $\text{CO}_2$ , en fonction du pH (d'après Stumm et Morgan, 1970).

cellule de mesure qui comprend une électrode de pH, une micro-burette et un agitateur magnétique. Un premier ajout de volume connu d'acide sulfurique ( $5 \cdot 10^{-4}\text{N}$ ) permet d'éviter la dissolution du  $\text{CO}_2$  atmosphérique, et place la solution à titrer dans une gamme de pH ( $\text{pH} < 4,65$ ) où la relation acidité-pH (ou alcalinité-pH) est linéaire. On réalise ensuite dix ajouts d'un volume connu d'acide sulfurique ( $5 \cdot 10^{-4}\text{N}$ ) et le tracé de la courbe de ( $\text{H}^+$ ) en fonction des ajouts permet d'obtenir par extrapolation de la partie linéaire de la courbe, la valeur de l'acidité ou de l'alcalinité de la solution (Legrand, 1980 ; Legrand et al, 1982).

Les échantillons de précipitations peuvent contenir en solution des acides faibles (par exemple  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{HCOOH}$ ) en plus des acides forts ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ) généralement responsables de l'acidité. L'addition d'un acide en début de titration ( $\text{pH} < 4,65$ ) repousse leur équilibre de dissociation, et donc leur contribution à l'acidité. En fait, les acides faibles dont le  $\text{pK}_a$  est inférieur à 3,65 seront pris en compte dans la titration au même titre que les acides forts, et ceux dont le  $\text{pK}_a$  est supérieur à 5,6 ne le seront pas. Enfin, pour ceux dont le  $\text{pK}_a$  est compris entre 3,65 et 5,6 la titration sera incorrecte (Legrand, 1980 ; Legrand et al, 1982). Ainsi, l'acidité due à  $\text{HCOOH}$  ( $\text{pK}_a=3,65$ ) sera mesurée par notre méthode alors que celle due à  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{pK}_a=4,75$ ) ne sera pas mesurée exactement.

### 2.3.2. Nouvelle électrode de pH

Suite à certains problèmes rencontrés (manque de stabilité, vieillissement rapide) avec la microélectrode utilisée dans la méthode originale, nous avons testé et adopté la nouvelle électrode de pH Hach à jonction liquide (modèle Hach One).

Cette électrode a été étalonnée pour une gamme de 0 à  $20 \mu\text{eq.l}^{-1}$  en acidité et en alcalinité (Figure 3.5.).

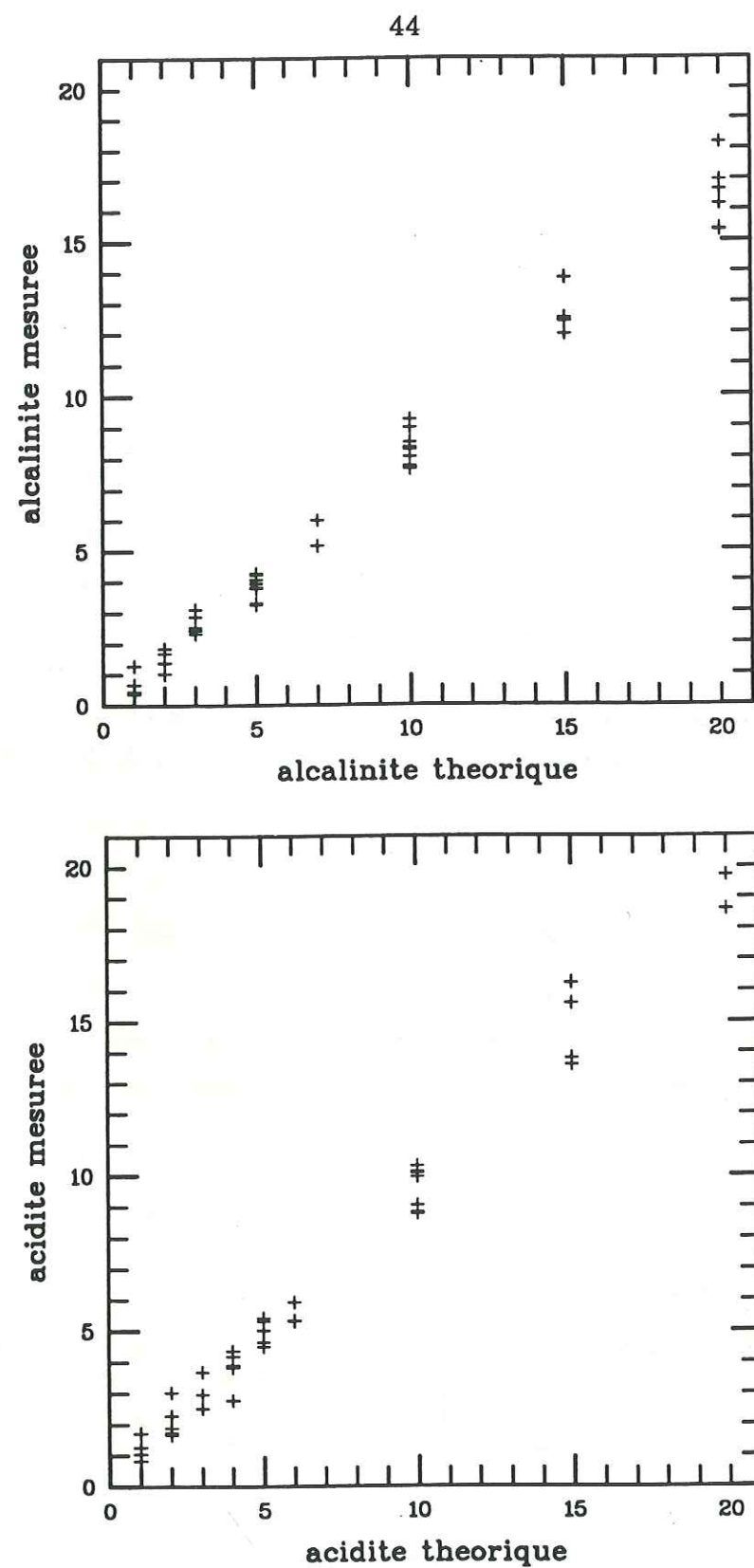
L'étalonnage de l'électrode est satisfaisant pour l'acidité. Par contre, cette électrode sous-estime systématiquement (d'environ 20%) la valeur de l'alcalinité de la solution. Cet effet ne peut être attribué à la solution de référence puisque pour réaliser ces tests, nous avons utilisé différentes solutions mères ( $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KOH}$ ). Il semble que ce soit un problème particulier à cette électrode et pour lequel nous n'avons pas, pour le moment, d'explication satisfaisante. Nous avons donc corrigé nos mesures d'alcalinité de cet effet.

Les valeurs de l'erreur analytique sur les mesures d'acidité ou d'alcalinité sont rapportées dans le tableau 3.5. Le calcul complet de ces erreurs est présenté en annexe 3.

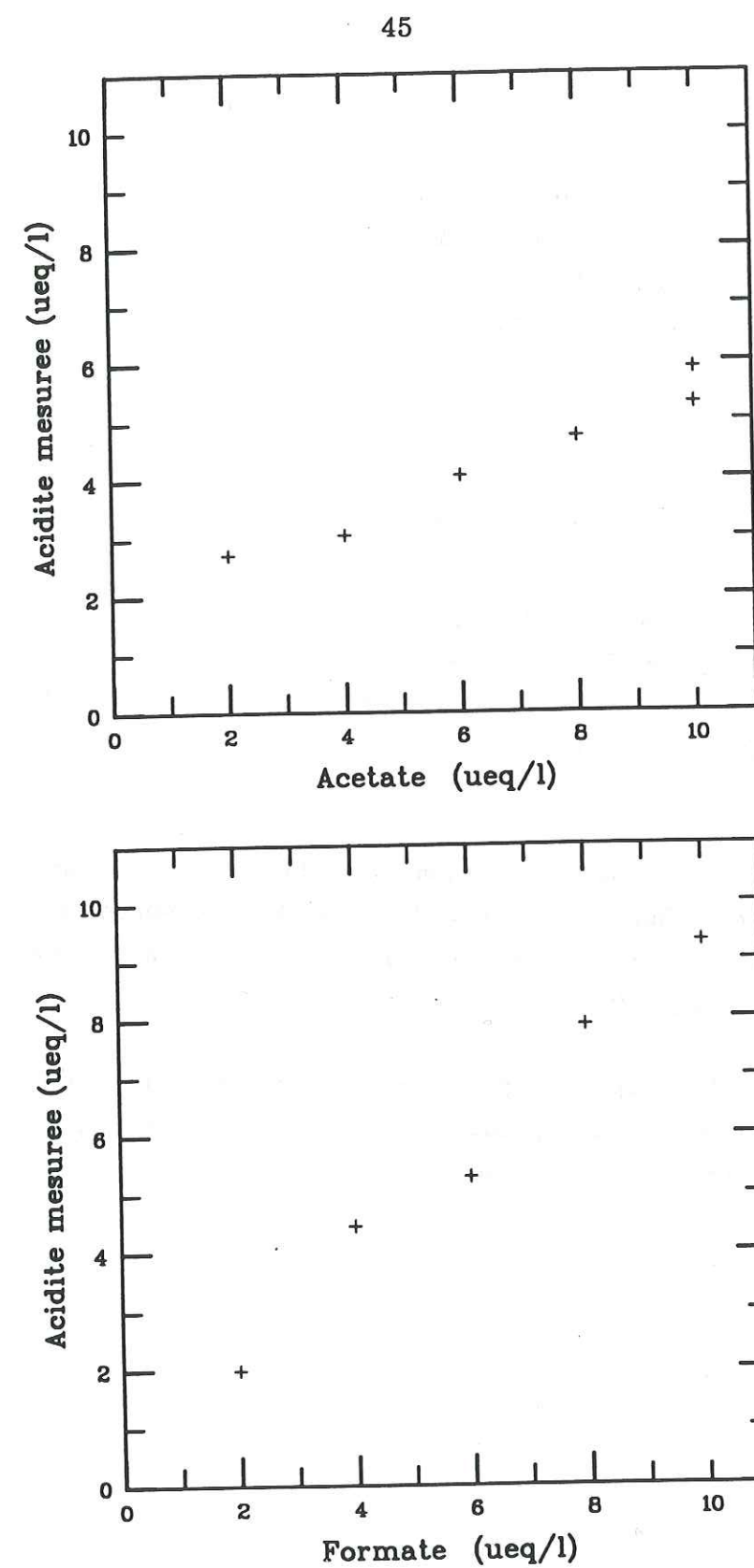
Gamme d'étalonnage ( $\mu\text{eq.l}^{-1}$ )	Erreur analytique relative
$0 < \text{H}^+ < 2$	30 %
$2 < \text{H}^+ < 4$	20 %
$4 < \text{H}^+ < 20$	10 %
$0 < \text{HCO}_3^- < 2$	20 %
$2 < \text{HCO}_3^- < 20$	10 %

Tableau 3.5 : Erreur analytique relative (%) pour la mesure de l'acidité ou de l'alcalinité en fonction de la gamme d'étalonnage ( $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ).





**Figure 3.5 :** Etalonnage en acidité et en alcalinité (de 0 à 20  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ) de l'électrode de pH.



**Figure 3.6 :** Etalonnage de l'électrode de pH en présence des acides organiques  $\text{HCOOH}$  et  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (0 à 10  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ).



D'autre part, nous avons réalisé une série de tests de mesure de l'acidité due aux acides formique et acétique (Figure 3.6.). Ces tests ont été réalisés en absence d'acidité forte en solution. Ils confirment que l'acide formique ( $pK_a=3,65$ ) est effectivement mesuré comme un acide fort (voir partie 2.3.1.). Par contre, l'acide acétique ( $pK_a=4,75$ ) est situé dans la gamme de  $pK_a$  pour lesquels la titration est incorrecte (Legrand et al, 1982), et l'on voit que la titration effectuée ne prend en compte que partiellement l'acidité due à l'acide acétique.

### 3. Conclusions

Nous avons adopté pour cette étude les techniques de prélèvements, de décontamination, de manipulation et d'analyse couramment utilisées au LGGE pour l'étude des neiges et glaces polaires. L'utilisation de ces techniques "ultrapropres" est indispensable à l'analyse de la neige des glaciers alpins du fait des très basses concentrations rencontrées.

Les développements récents de la chromatographie ionique (notamment grâce au système de pompe à gradient), et des méthodes de prélèvement sur le terrain à l'aide des flacons en verre nous ont permis de mesurer en plus des ions majeurs, les ions  $F^-$ ,  $HCOO^-$  et  $CH_3COO^-$  dans la neige alpine.

Le remplacement de l'électrode de pH a contribué à étendre la plage d'utilisation de la titration acide dans des gammes de concentrations (de 0 à 20  $\mu eq.l^{-1}$  pour  $H^+$  et  $HCO_3^-$ ) mieux adaptées à la précipitation alpine.

## CHAPITRE 4 :

### Evaluation de l'accumulation



## CHAPITRE 4 : EVALUATION DE L'ACCUMULATION

L'évaluation de l'accumulation est la première étape dans l'étude glaciochimique des glaciers alpins.

Ce que nous entendons par accumulation dans ce chapitre, et au cours de ce travail, correspond en terme de glaciologie à l'accumulation hivernale, c'est à dire la quantité de neige qui se dépose sur le glacier pendant la période automne/hiver/printemps (période d'accumulation) et avant que ne commence la fonte estivale.

Cette accumulation peut être déterminée par méthode stratigraphique, à l'aide de balises d'accumulation ou encore par méthode glaciochimique.

### 1. Les différentes méthodes utilisées

#### 1.1. Méthode stratigraphique

Cette méthode consiste lors d'un prélèvement de neige à étudier la stratigraphie (densité, taille des grains, présence de couches de glace ou de poussières) de la neige afin d'identifier la couche de l'été précédent.

Dans le cas des glaciers alpins tempérés, nous avons vu (Chapitre 2, 1.) que pendant l'été, la couche de surface se transforme progressivement en une couche de glace sous l'effet des cycles diurne/nocturne de fonte/regel. De plus, l'été est une saison favorable à l'arrivée des poussières sahariennes (voir Chapitre 7, 1.3.4.), qui, ajoutées aux poussières d'origine locale, ont tendance à colorer cette couche estivale. On s'attend donc, dans le cas le plus favorable, à rencontrer une couche d'au moins 10 cm de glace (ou de très gros grains regelés) plus ou moins sale.

La figure 4.1. présente un profil de densité réalisé lors du prélèvement fait sur le glacier de la Girose, La Grave, le 14 Mars 1991. Ce prélèvement a été fait en puits jusqu'à une profondeur de 2,5 m (730 mm d'eau) prolongé jusqu'à la couche d'été par un carottage. Les conditions de neige rencontrées sont ici des conditions d'hiver.

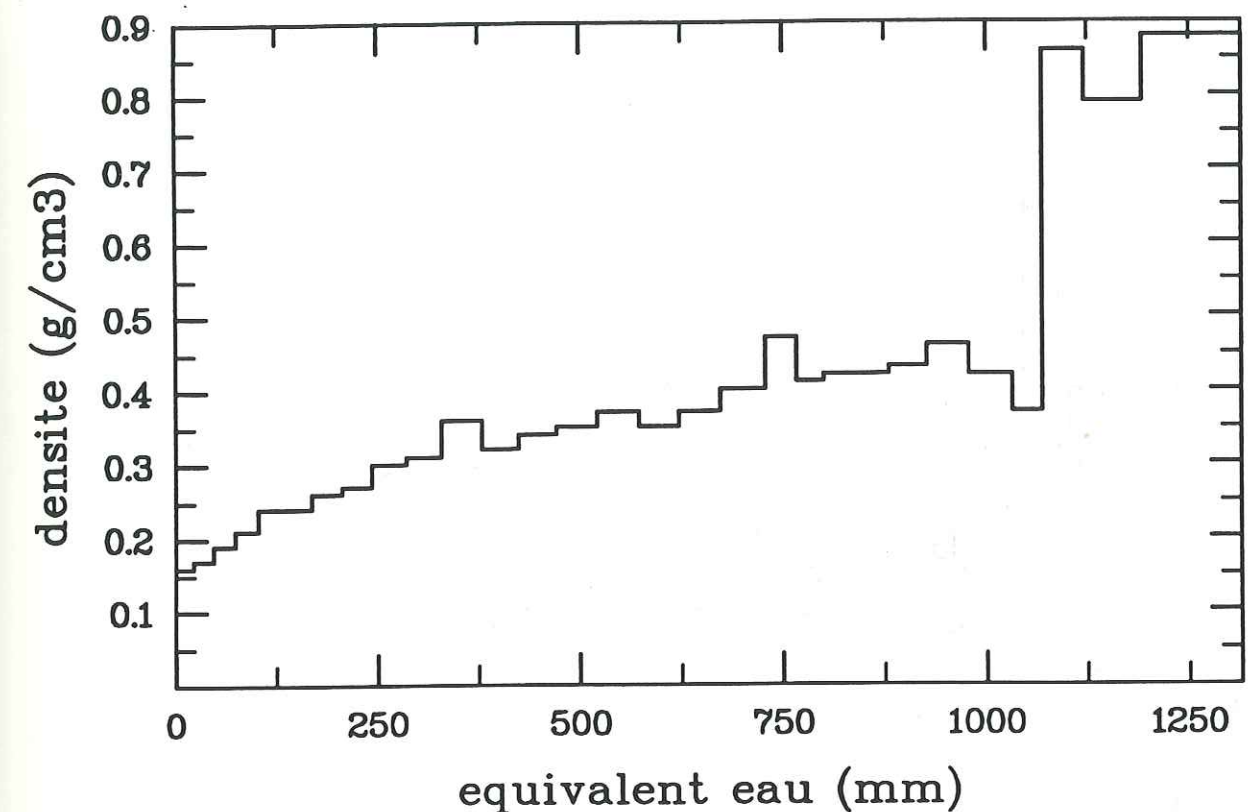


Figure 4.1 : Profil de densité ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) pour le prélèvement fait à La Grave, le 14 Mars 1991.

On voit clairement sur cette figure que la densité croît régulièrement en fonction de la profondeur. En surface, la neige récente (chutes de neige dans la semaine précédant le prélèvement) a une densité très faible, comprise entre 0,17 et 0,30  $\text{g.cm}^{-3}$ . Cette densité augmente ensuite très régulièrement par effet de tassement jusqu'à environ 0,45  $\text{g.cm}^{-3}$ . La taille des grains augmente également en fonction de la profondeur. Enfin, on passe brusquement d'une neige tassée à une couche de glace sale (densité supérieure à 0,80  $\text{g.cm}^{-3}$ ) qui représente sans ambiguïté l'été 1990.

La partie inférieure de la figure 4.2. présente le profil de densité sur la carotte Tignes 89.

Ce carottage a été réalisé sur le glacier de la Grande Motte le 18 Mai 1989 jusqu'à une profondeur de 7,4 m. Il correspond à des conditions de neige de printemps. Dans la partie supérieure du carottage, la neige a une densité comprise entre 0,45 et 0,50  $\text{g.cm}^{-3}$ . Elle est



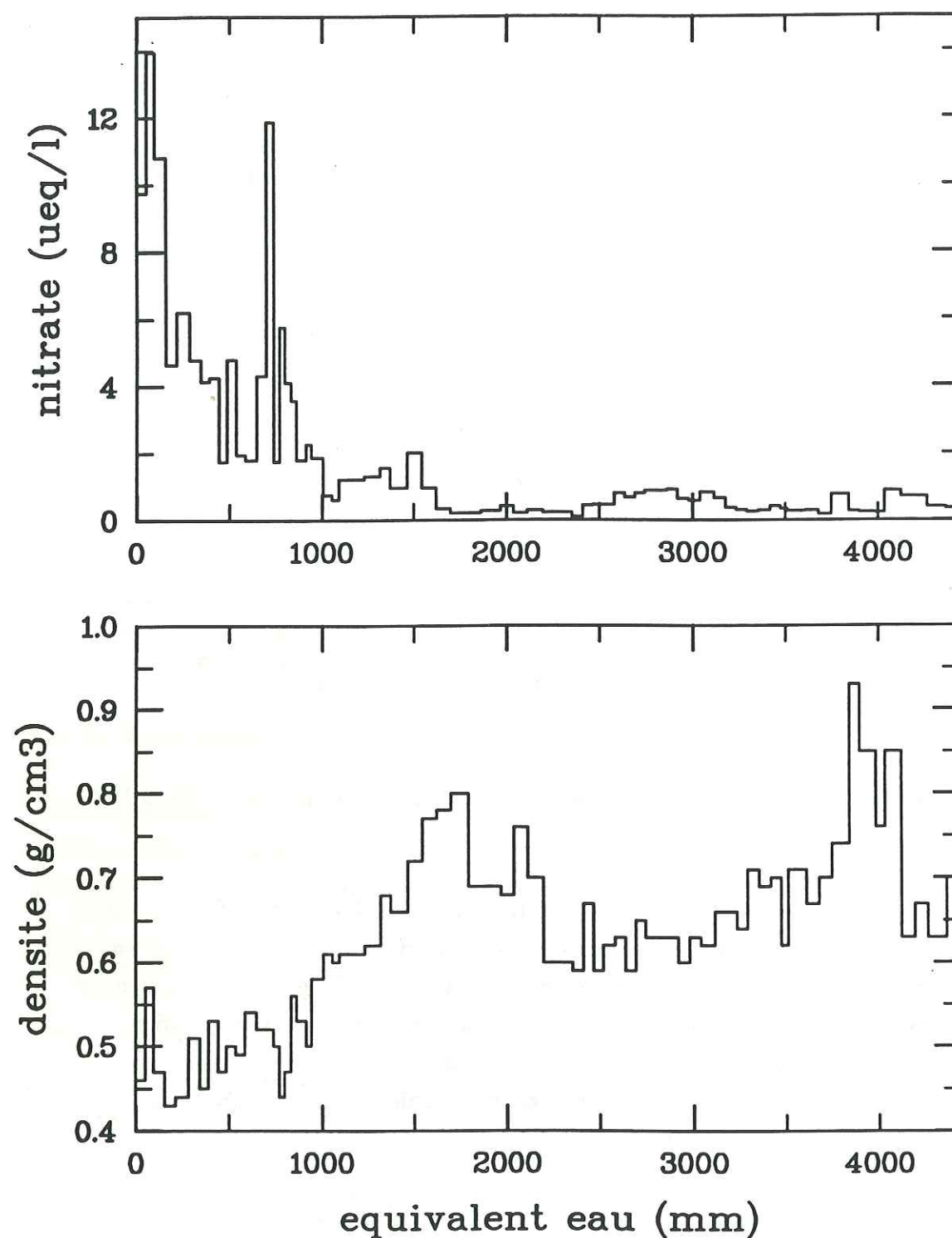


Figure 4.2 : Profil de concentration de nitrate ( $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ), et de densité ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) sur la carotte Tignes 89.

plus lourde que la neige d'hiver car elle subit en plus du tassement, un métamorphisme à la surface des grains. La densité continue d'augmenter avec la profondeur ainsi que la taille des grains, puis on arrive dans une zone (entre 1500 et 2000 mm d'eau) qui contient de nombreuses strates de glace (de 1 à 5 cm) et où la densité est élevée ( $0,70 < d < 0,80 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Cette couche correspond en fait à l'été 1988, mais n'avait pas été identifiée comme telle lors du carottage, qui a donc été poursuivi jusqu'à une seconde zone contenant de nombreuses strates de glace, dont plusieurs sales. Le profil stratigraphique est en fait très clair et correspond à deux années d'accumulation, 1987/88 et 1988/89 : on retrouve la neige de l'hiver 1987/88 entre 2200 et 3500 mm d'eau ( $0,60 < d < 0,65 \text{ g.cm}^{-3}$ , absence de strates de glace), et de l'été 1987 vers 4000 mm d'eau ( $0,80 < d < 0,90 \text{ g.cm}^{-3}$ , couches de glace sale).

Cette méthode stratigraphique pose peu de problèmes quand les couches d'été sont bien marquées, ce qui fût généralement le cas dans notre étude, et quand on a une certaine expérience de la glaciologie alpine. Notre manque d'expérience dans ce domaine lors de la première série de prélèvements a entraîné une surestimation des accumulations des carottes Tignes 89 et Chamonix 89 (Maupetit et Delmas, 1991) qui ont ensuite été corrigées (voir 1.3.).

## 1.2. Balises d'accumulation

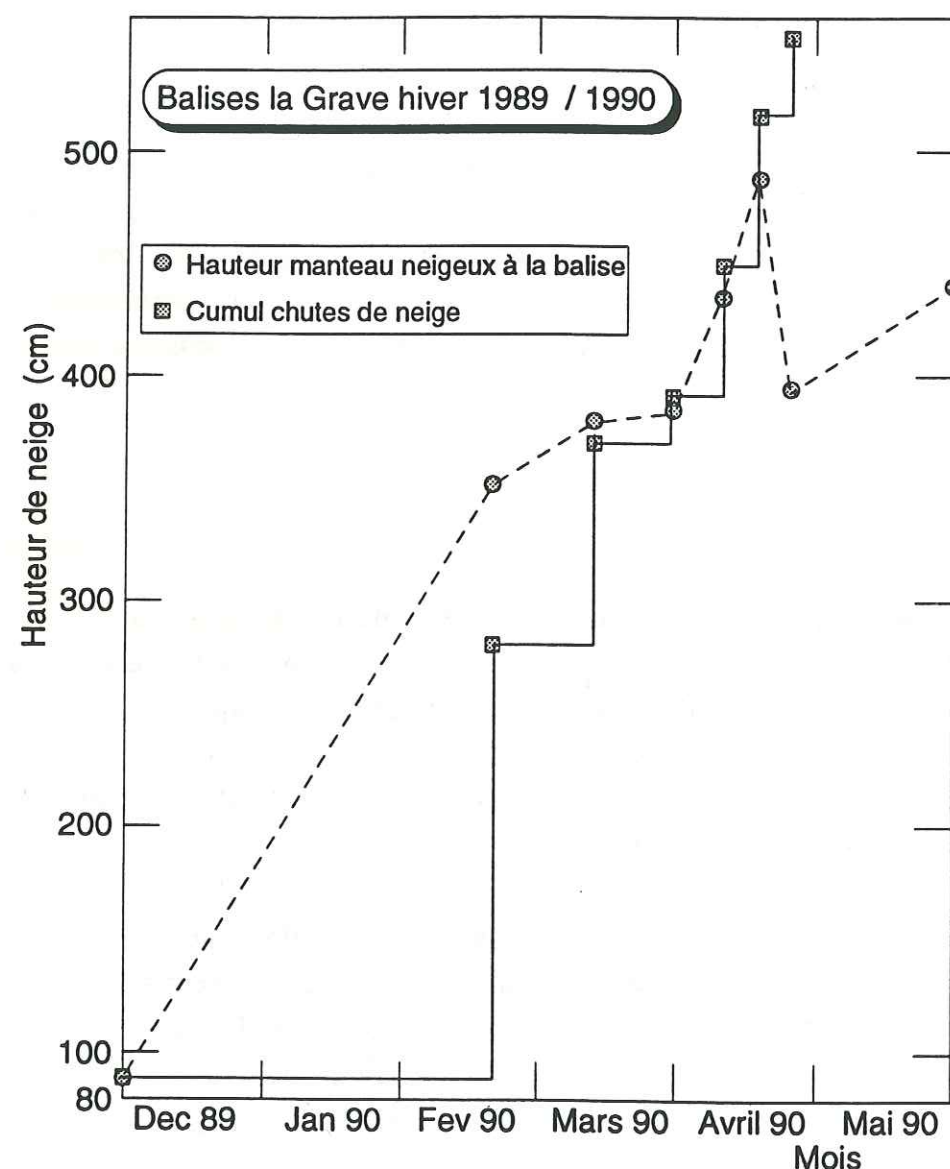
On peut théoriquement mesurer facilement l'accumulation de neige sur un site en y installant au début de la saison d'accumulation une balise autour de laquelle la neige va venir se déposer. L'installation de telles balises est plus compliquée dans le cas des glaciers alpins où l'accumulation peut être très importante (jusqu'à 8 m de neige), où des conditions de tempête sont fréquemment rencontrées en hiver, et enfin, où l'accès difficile limite le nombre de visites possibles pour contrôler ces balises.

Ainsi, sur les 4 balises que nous avons installées en Décembre 1989 au Col du Midi, Chamonix, et sur le glacier de la Girose, La Grave, (2 balises sur chaque sites), une seule a résisté à la tempête du début du mois de Février 1990. Par la suite, nous n'avons implanté ces balises que sur le glacier de la Girose, visité régulièrement pendant les hivers 1989/90 et 1990/91 pour y échantillonner chaque chute de neige.

Les balises d'accumulation que nous avons installées étaient composées de piquets de bois d'environ 2,5 m (utilisés pour baliser les pistes de ski) reliés entre eux par des colliers de serrage (L. Reynaud, communication personnelle). Ces balises sont plantées en début



de saison d'accumulation (où la couche d'été est encore peu profonde et facilement identifiable) dans environ 1,5 m de neige. On les gradue en fonction de la profondeur de l'horizon d'été. Il est nécessaire de laisser une hauteur émergée importante (2,5 m), car l'accumulation pendant une période de fortes précipitations peut être très importante (jusqu'à 2,2 m de neige accumulée pendant une semaine en Février 1990). On peut ensuite rajouter des éléments supplémentaires au cours de la saison. Enfin, il est préférable d'installer plusieurs balises (2 à La Grave) au cas où l'une d'entre elles se casse.



**Figure 4.3 :** Cumul des chutes de neige et hauteur du manteau neigeux (en cm) mesurée sur les balises d'accumulation, La Grave, saison 1989/90.

La figure 4.3. présente pour l'hiver 1989/90 à La Grave le cumul des chutes de neige échantillonnées ainsi que la hauteur du manteau neigeux relevée sur les balises. On peut voir sur cette figure les caractéristiques de l'hiver 1989/90 : après de faibles chutes de neige fin Décembre 1989 (qui n'ont pu être échantillonnées car le téléphérique était fermé en Janvier 1990), le mois de Janvier fût exceptionnellement sec. La tempête du début du mois de Février 1990 a entraîné une très grande accumulation (qui n'a sans doute pas été complètement échantillonnée), et fût suivie par une seconde période de tempête à la fin du mois. L'accumulation exceptionnelle du mois de Février a dû représenter environ la moitié de l'accumulation totale. Le mois de Mars fût de nouveau assez sec, et Avril normalement arrosé. On peut remarquer sur la figure 4.3. le tassement progressif du manteau neigeux (spectaculaire fin Avril).

### 1.3. Méthode glaciochimique

L'étude des variations saisonnières de certains composés isotopiques ou chimiques peut permettre de déterminer l'accumulation annuelle sur un glacier alpin (Jouzel et al, 1984 ; Wake, 1989). Dans notre cas, les analyses chimiques ont constitué, plutôt qu'une véritable méthode de datation, un appoint dans les cas où un certain doute subsistait pour la localisation de la couche d'été.

En effet, bien que les glaciers alpins tempérés ne permettent pas d'étudier un cycle annuel d'accumulation (la fonte estivale venant perturber la stratigraphie isotopique ou chimique du manteau neigeux), ils présentent quand même à la fin du printemps (au moment où l'on fait le prélèvement), un signal saisonnier avec des concentrations très faibles pour la plupart des composés pendant l'hiver et qui augmentent significativement au printemps (voir Chapitres 5 et 6).

La figure 4.2. présente en parallèle le profil de concentration de  $\text{NO}_3^-$  et le profil de densité sur la carotte Tignes 89.

Nous avons déjà discuté le profil de densité et sa datation (voir partie 1.1.). En ce qui concerne  $\text{NO}_3^-$ , on observe sur la figure 4.2., le signal saisonnier avec des fortes concentrations de  $\text{NO}_3^-$  durant le printemps 1989 (jusqu'à 1000 mm d'eau) et des concentrations plus faibles ( $\text{NO}_3^- < 2 \text{ } \mu\text{eq.l}^{-1}$ ) pendant l'hiver 1988/89 (entre 1000 et 1500 mm d'eau). Enfin, le signal de  $\text{NO}_3^-$  s'écroule et disparaît jusqu'au fond de la carotte.

Pendant la fonte estivale,  $\text{NO}_3^-$  est un des ions qui est lessivé le plus rapidement, il



subit une élution préférentielle (Davies et al, 1982). C'est dans notre cas, l'absence du maximum d'été (voir Chapitre 6, 2.2.) sur le profil de concentration de  $\text{NO}_3^-$  qui confirme la localisation de la couche d'été 1988 d'après le profil de densité. On considèrera alors le début de la période d'accumulation après la dernière grosse strate de glace (5 cm) rencontrée sur la carotte à une profondeur de 1375 mm d'eau.

Les analyses chimiques ont ainsi permis d'établir précisément le début de la période d'accumulation dans les deux cas où la couche d'été n'avait pas été clairement identifiée sur le terrain pour les carottages Tignes 89 et Chamonix 89, et de corriger les valeurs d'accumulation préalablement rapportées pour ces glaciers (Maupetit et Delmas, 1991).

Enfin, la figure 4.2. montre très clairement que la fonte estivale supprime complètement la stratigraphie chimique de la neige (même si la neige de l'hiver 1987/88 ne semblait pas avoir subi une percolation importante sur la carotte Tignes 89), et qu'ainsi, on ne peut pas "remonter dans le temps" à l'aide d'un carottage sur un glacier alpin tempéré. D'autre part, on voit qu'il est indispensable de faire les prélèvements de neige avant que la fonte estivale n'ait commencé, et ce phénomène peut débiter très tôt (en Avril) sur certains glaciers.

## 2. L'accumulation sur les glaciers étudiés

Les accumulations telles qu'elles ont été mesurées sur nos glaciers principalement par méthode stratigraphique mais aussi avec le support des balises d'accumulation à La Grave et des analyses chimiques sont présentées dans le tableau 4.1.

	Altitude	1988/89	1989/90	1990/91
TIGNES	2980	1375	1955	1510
ALPE d'HUEZ	3310	1710	1660	1500
LA GRAVE	3360	1540*	1890	1945
CHAMONIX	3540	2430	2385	2060
SARENNES	2980	1360	1580	1810

**Tableau 4.1 :** Altitudes (m) et accumulations (mm d'eau) mesurées en Mai sur chacun des sites, et sur le glacier de Sarnnes (Valla, 1991). (\* : fin Avril).

Ces accumulations ont été mesurées en général à la fin du mois de Mai (voir dates exactes au Chapitre 2, 2.2.) ou au début du mois de Juin pour Chamonix. Nous y avons ajouté l'accumulation sur le glacier de Sarnnes mesurée à la même époque et à une altitude équivalente par Valla (1991).

On remarque que l'accumulation est relativement homogène sur nos sites, Chamonix connaissant une accumulation légèrement supérieure, du fait de son altitude supérieure (3600 m correspond à peu près dans les Alpes, à l'altitude où l'accumulation est maximale, L. Reynaud, communication personnelle). Par contre il est difficile de dégager une tendance sur une période d'observation si courte : l'accumulation a diminué à l'Alpe d'Huez et Chamonix alors qu'elle a augmenté à La Grave (période d'accumulation incomplète en 1988/89) et à Sarnnes. Il faudrait continuer ces mesures pendant une longue période pour pouvoir dégager une tendance significative. Néanmoins, malgré tous les facteurs qui peuvent influencer l'accumulation à la surface d'un glacier (orientation du glacier, altitude, précipitations, érosion ou redistribution de la neige fraîche par le vent), nous avons obtenu une bonne homogénéité de cette accumulation hivernale sur les 4 glaciers tempérés que nous avons étudié pendant les hivers 1988/89, 1989/90 et 1990/91, ce qui justifie a posteriori le choix de ces sites pour notre étude glaciochimique.

L'accumulation hivernale n'est pas mesurée sur beaucoup de glaciers alpins, ou bien de façon ponctuelle, et le seul de nos sites qui ait été préalablement étudié est le Col du Midi (plusieurs travaux de Lliboutry et collaborateurs). Aussi, pour situer nos mesures, nous avons utilisé le travail glaciologique fait sur le glacier de Sarnnes dans le massif des Grandes Rousses depuis 1949 par le CEMAGREF (Valla, 1991).

Le glacier de Sarnnes est adjacent au glacier du Grand Sablat (Alpe d'Huez) et l'accumulation qui y est mesurée fin Mai ou début Juin à une altitude de 2980 m (Valla, 1991) est directement comparable à nos résultats. La valeur de l'accumulation sur le glacier de Sarnnes pour la période 1949-1991 est représentée sur la figure 4.4.

On remarque sur la figure 4.4. que l'accumulation varie beaucoup dans une gamme de 1000 à 2500 mm d'eau (moyenne =  $1630 \pm 560$  mm d'eau). Malgré ces importantes variations interannuelles, qui ne sont pourtant pas étonnantes compte-tenu des nombreux facteurs météorologiques qui influencent l'accumulation, on peut voir que l'accumulation sur le glacier de Sarnnes a été inférieure pendant la période 1949-1976 (moyenne =  $1405 \pm 495$  mm d'eau) vis-à-vis de la période 1977-1991 (moyenne  $2050 \pm 410$  mm d'eau). Par contre, les 3 années couvertes par cette étude, 1990/91 et plus particulièrement 1989/90 et 1988/89 ont été des années de faible accumulation relativement à cette période 1977-



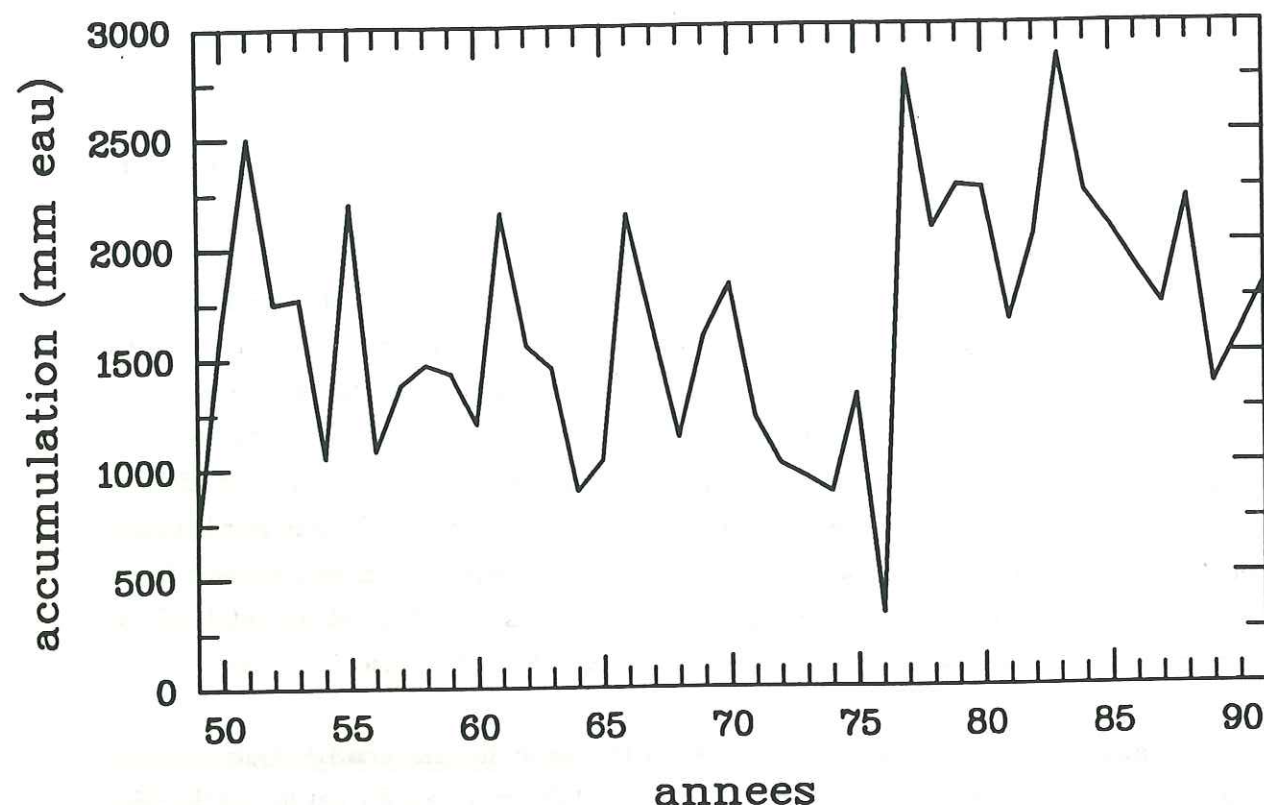


Figure 4.4 : Accumulation (mm d'eau) sur le glacier de Sarennes (2980 m) de 1949 à 1991 (d'après Valla, 1991).

1991. De même, les valeurs d'accumulation au Col du Midi, Chamonix (de 2000 à 2450 mm d'eau) pour cette étude sont inférieures à celles rapportées préalablement (de 2500 à 3500 mm d'eau) sur ce site (Liboutry et al, 1976).

Nous avons donc connu trois saisons d'accumulations relativement faibles sur les glaciers, ce qui correspondait bien (et tout particulièrement pour les hivers 1988/89 et 1989/90) à des années de très faible enneigement.

### 3. L'accumulation au Col du Dôme

L'accumulation annuelle de neige au Col du Dôme a été déterminée par la méthode stratigraphique.

Sur les glaciers froids du massif du Mont Blanc, les couches de neige d'hiver et d'été peuvent être facilement identifiées : la neige d'hiver est caractérisée par des grains fins, alors que la neige d'été est caractérisée par des grains plus gros, et présente des strates de glace (de quelques mm à quelques cm). Ainsi, comme au Col de la Brenva (Ronseaux et Delmas, 1988) ou dans les couches de surface du Col du Dôme (De Angelis et Gaudichet, 1991), nous avons retrouvé cette alternance stratigraphique (Figure 4.5.) nous permettant de localiser les étés 1990, 1989, 1988 et probablement la fin de l'été 1987 au bas de la carotte.

Nous avons essayé d'affiner cette datation et de localiser également, si possible, les couches de neige de printemps et d'automne. En effet, nous avons parfois trouvé de part et d'autre des couches d'été, des couches de neige avec des grains de taille intermédiaire (grains moyens), de fines strates de glace (par exemple, vers 5000 mm d'eau, Figure 4.5.), ou encore, des couches visibles de poussières correspondant probablement aux événements sahariens majeurs. Par exemple, on voit nettement (Figure 4.5.) à 1500 mm d'eau une couche de poussières représentant certainement l'événement saharien le plus important de l'hiver 1989/90 du 20/23 Mars 1990, ou vers 5900 mm d'eau, une autre couche de poussières après l'été 1987. Les apports sahariens étant généralement faibles en hiver (Prodi et Fea, 1978 ; Bücher et al, 1983 ; De Angelis et Gaudichet, 1991), nous avons donc fait l'hypothèse que cette dernière couche de poussières correspondait à l'automne 1987.

Cette datation saisonnière nécessite une confirmation par les analyses isotopiques qui doivent être bientôt réalisées sur nos échantillons. Cependant, même si cette datation reste pour le moment quelque peu imprécise (comme la plupart des datations stratigraphiques), elle ne remet pas en cause les variations saisonnières de la composition chimique de la neige alpine très nettement observées dans cette carotte (voir Chapitre 6, 2.2.).

Nous retrouvons dans la carotte du Col du Dôme trois années complètes : 1990, 1989 et 1988 dont les accumulations sont respectivement de 1500, 1620 et 2080 mm d'eau. Ces valeurs sont supérieures à l'accumulation moyenne ( $1090 \pm 230$  mm d'eau) rapportée par Jouzel et al (1984), mais en bon accord avec l'accumulation annuelle de 1530/1580 mm d'eau estimée par De Angelis et Gaudichet (1991). Ces écarts avec les données de Jouzel



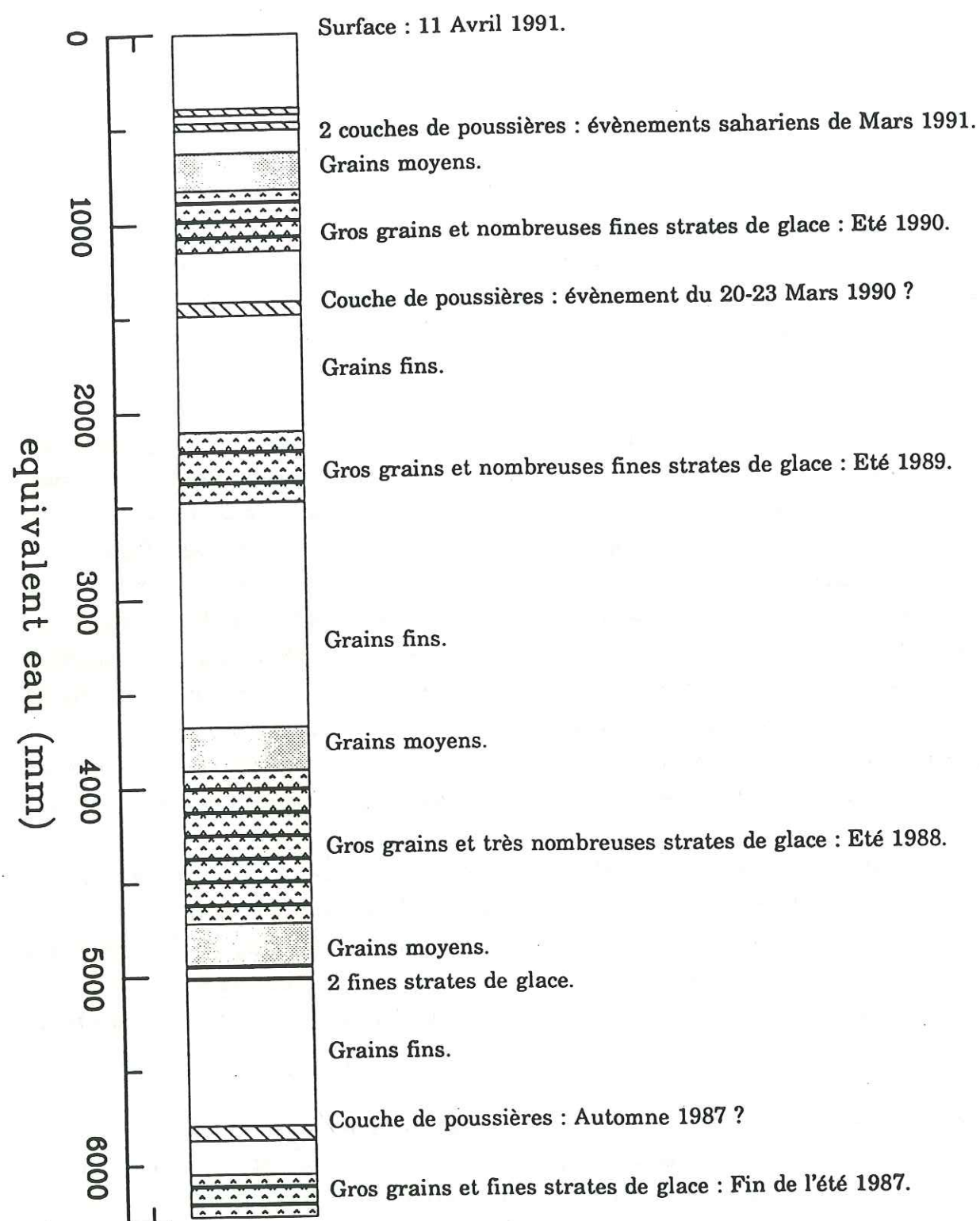


Figure 4.5 : Profil stratigraphique sur la carotte du Col du Dôme.

et al (1984) peuvent s'expliquer par la variabilité spatiale relativement importante de l'accumulation de neige au Col du Dôme (M. Pourchet, communication personnelle), l'emplacement exact où nous avons fait notre carottage (légèrement à l'écart du Col du Dôme, vers le Dôme du Goûter) correspondant, comme pour le carottage utilisé par De Angelis et Gaudichet (1991) à une zone de forte accumulation annuelle ( $\approx 1500$  mm d'eau).

Finalement, on peut remarquer les accumulations importantes en été (de 400-500 jusqu'à 800 mm d'eau pour l'été 1988, Figure 4.5.). Pendant cette saison, le métamorphisme de la neige (transformation en gros grains) et la formation en surface de fines strates de glace doivent contribuer à rendre la neige moins mobilisable par le vent, contrairement à l'hiver pendant lequel, l'érosion de la neige (plus légère) par le vent peut être importante, voire totale, comme au Colle Gnifetti (Wagenbach et al, 1988).

#### 4. Variabilité spatiale du dépôt des composés chimiques à la surface du glacier.

L'accumulation de la neige au sol est variable pour la plupart de ses propriétés physiques (hauteur, densité, température) du fait de la grande variabilité de certains paramètres (direction et force du vent, type de neige, métamorphisme). De plus, les phénomènes influençant la composition chimique de la précipitation (nature et concentration des aérosols et gaz traces, coefficients de lessivage) sont également variables à l'échelle locale pendant une chute de neige. Aussi, un manteau neigeux naturel est chimiquement hétérogène (Tranter et al, 1987).

Quelle sera donc la représentativité locale d'un prélèvement fait en un point d'un glacier, et dans quelle mesure peut-on interpréter au niveau d'un massif alpin les informations collectées ponctuellement ?

L'étude de la variabilité spatiale de la composition chimique de la neige accumulée sur un glacier nécessite un grand nombre de prélèvements et d'analyses afin d'être statistiquement significative et ce n'était pas là le but principal de notre travail.

Néanmoins, dans le cas de nombreux glaciers alpins, et en particulier dans le cas du glacier de la Girose, nous avons observé une grande variabilité de l'accumulation, et cela pour des différences d'altitude ou de topographie relativement faibles.

Aussi, afin d'évaluer l'influence de la variation d'accumulation sur le dépôt des espèces chimiques étudiées, nous avons réalisé plusieurs carottages en trois points différents du glacier de la Girose (voir Figure 4.6.).





Figure 4.6 : Carte IGN (1/25.000) montrant les différents points de prélèvement sur le glacier de la Girose, La Grave.

Le point 1 (3360 m) est situé dans la partie supérieure du glacier et correspond au site habituel de carottage et d'échantillonnage de neige fraîche (voir Chapitre 2, 2.2.1.). Les points 2 (3270 m) et 3 (3240 m) sont situés en contrebas du point 1, sur le replat central du glacier de la Girose, légèrement à l'écart des pistes de ski et des téléskis.

Nous avons porté dans le tableau 4.2. les charges ioniques à la fin de la période d'accumulation aux différents points de prélèvement, et dans le tableau 4.3., les rapports des accumulations et des charges ioniques entre les points 1 et 2, et 1 et 3.

On voit nettement sur ces tableaux que l'accumulation est très différente entre la partie supérieure (1) et inférieure (2 et 3) du glacier de la Girose : elle est à peu près 1,6 fois plus grande en 1 qu'en 2 et 3, pour une différence d'altitude d'environ 100 m. Les charges ioniques sont également supérieures au point 1 vis-à-vis des point 2 et 3.

Site	1989/90		1990/91		
	1	2	1	2	3
Accu	1890	1280	1945	1210	1110
Na <sup>+</sup>	7,6	3,65	2,5	1,32	1,53
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	9,7	4,6	8	4,75	4,2
K <sup>+</sup>	2,4	0,87	0,6	0,45	0,43
Mg <sup>2+</sup>	1,6	0,5	1,4	1	1
Ca <sup>2+</sup>	11,4	8,8	23,6	13,2	15,5
Cl <sup>-</sup>	8,5	4	2,7	1,7	2,4
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7,4	5,25	9,9	8,6	6,5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	16,8	11	20,4	14,4	16,2

Tableau 4.2 : Accumulations (mm H<sub>2</sub>O) et charges ioniques (meq.m<sup>-2</sup>) à la fin de la période d'accumulation en différents points du glacier de la Girose, La Grave.

On remarque dans le tableau 4.3. que les rapports d'accumulation et de charges ioniques sont globalement comparables pour les différents sites. Il semble donc que ce soit le taux d'accumulation qui "contrôle" le taux de dépôt des différentes espèces chimiques à la surface du glacier. Ces observations sont concordantes avec celles de Delmas (1989) pour Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Les écarts plus importants observés (surtout en 1989/90) pour K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, et Cl<sup>-</sup> peuvent s'expliquer par le caractère ponctuel des apports terrigènes (K<sup>+</sup> et Mg<sup>2+</sup>) et marins (Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>). Ainsi, pour ces composés, les charges ioniques sont déterminées principalement par quelques événements et les phénomènes entraînant une modification de l'accumulation en surface (en particulier redistribution par le vent) peuvent modifier sensiblement ces charges ioniques.



	1989/90	1990/91	
Rapport Sites	1/2	1/2	1/3
Accu	1,48	1,61	1,75
Na <sup>+</sup>	2,08	1,89	1,63
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2,11	1,68	1,63
K <sup>+</sup>	2,76	1,33	1,4
Mg <sup>2+</sup>	3,2	1,4	1,4
Ca <sup>2+</sup>	1,3	1,79	1,52
Cl <sup>-</sup>	2,13	1,59	1,13
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,41	1,15	1,4
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,53	1,42	1,26

*Tableau 4.3 : Rapports d'accumulation et de charges ioniques entre les différents points du glacier de la Girose, La Grave.*

Dans cette étude, nous avons obtenu une bonne homogénéité de l'accumulation hivernale entre nos différents glaciers (voir partie 2.). Comme le dépôt des impuretés contenues dans la neige "suit" cette accumulation, on peut raisonnablement penser que les prélèvements et les informations chimiques que nous pouvons en tirer sont bien représentatifs de la précipitation alpine en zone d'accumulation.

## 5. Conclusions

L'utilisation des méthodes stratigraphiques (identification de l'horizon de l'été précédent) et des balises d'accumulation nous ont permis d'évaluer l'accumulation de neige sur les différents glaciers étudiés. Les analyses chimiques peuvent représenter une méthode complémentaire de datation (du fait des variations saisonnières des composés chimiques, voir Chapitre 6, 2.).

Nous avons obtenu sur les 4 glaciers échantillonnés pendant 3 années consécutives, une bonne homogénéité de l'accumulation de neige, avec des lames d'eau généralement comprises entre 1500 et 2000 mm d'eau.

La datation de la carotte du Col du Dôme a été faite principalement par stratigraphie, et elle demande à être confirmée par les analyses isotopiques.

L'accumulation de neige peut être parfois localement assez variable à la surface d'un glacier (comme dans le cas du glacier de la Girose, La Grave), et les variations du dépôt des composés chimiques contenus dans la neige sont proportionnelles aux variations d'accumulation.



**CHAPITRE 5 :****Présentation des résultats**



## **CHAPITRE 5 : PRESENTATION DES RESULTATS**

Putôt que d'infliger au lecteur une description détaillée de l'intégralité des résultats obtenus, nous présenterons dans ce chapitre un cas d'espèce basé sur un seul des carottages réalisés (La Grave 91), même si cela peut paraître particulièrement restrictif. En fait, ce chapitre reste avant tout au niveau des généralités en ce qui concerne la composition chimique de la précipitation alpine, l'interprétation plus complète des résultats et leur confrontation avec les autres études au sein d'ALPTRAC sera faite dans les chapitres suivants (6, 7, 8, 9, 10).

Nous présenterons également dans ce chapitre la validation du bilan ionique, étape nécessaire à la reconstitution de la partie soluble de la précipitation.

### **1. Présentation des profils de concentration LA GRAVE 91**

Afin d'illustrer cette présentation générale, nous avons choisi la carotte LA GRAVE 91, qui est bien caractéristique de la précipitation telle qu'elle est enregistrée sur les glaciers alpins. La figure 5.1. présente les profils de concentration des ions majeurs sur cette carotte. Pour tous ces profils, le début de la période d'accumulation (automne, début de l'hiver 1990) est à droite de la figure (bas de la carotte), et l'on remonte vers la gauche l'hiver 1990/91 pour arriver au printemps 1991 (carottage réalisé le 7 Mai) dans les couches de surface sur la partie gauche des profils.

Nous avons rapporté dans le tableau 5.1., la valeur moyenne, l'écart-type, les valeurs minimale et maximale pour chacun des ions analysés. On remarquera la grande variabilité des concentrations pour tous ces ions.



	Moyenne	Ecart-type	Minima	Maxima
Na <sup>+</sup>	1,48	3,57	0,05	24,30
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4,58	5,24	0,24	20,70
K <sup>+</sup>	0,35	0,46	0	2,32
Mg <sup>2+</sup>	0,85	1,50	0	8,63
Ca <sup>2+</sup>	12,79	25,12	0,10	131,15
H <sup>+</sup> *	8,08	5,54	1,05	23,75
Cl <sup>-</sup>	1,60	3,33	0,20	22,70
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,22	6,24	0,63	23,85
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	11,58	15,71	0,90	103,75
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> *	25,60	25,32	0,25	66,10

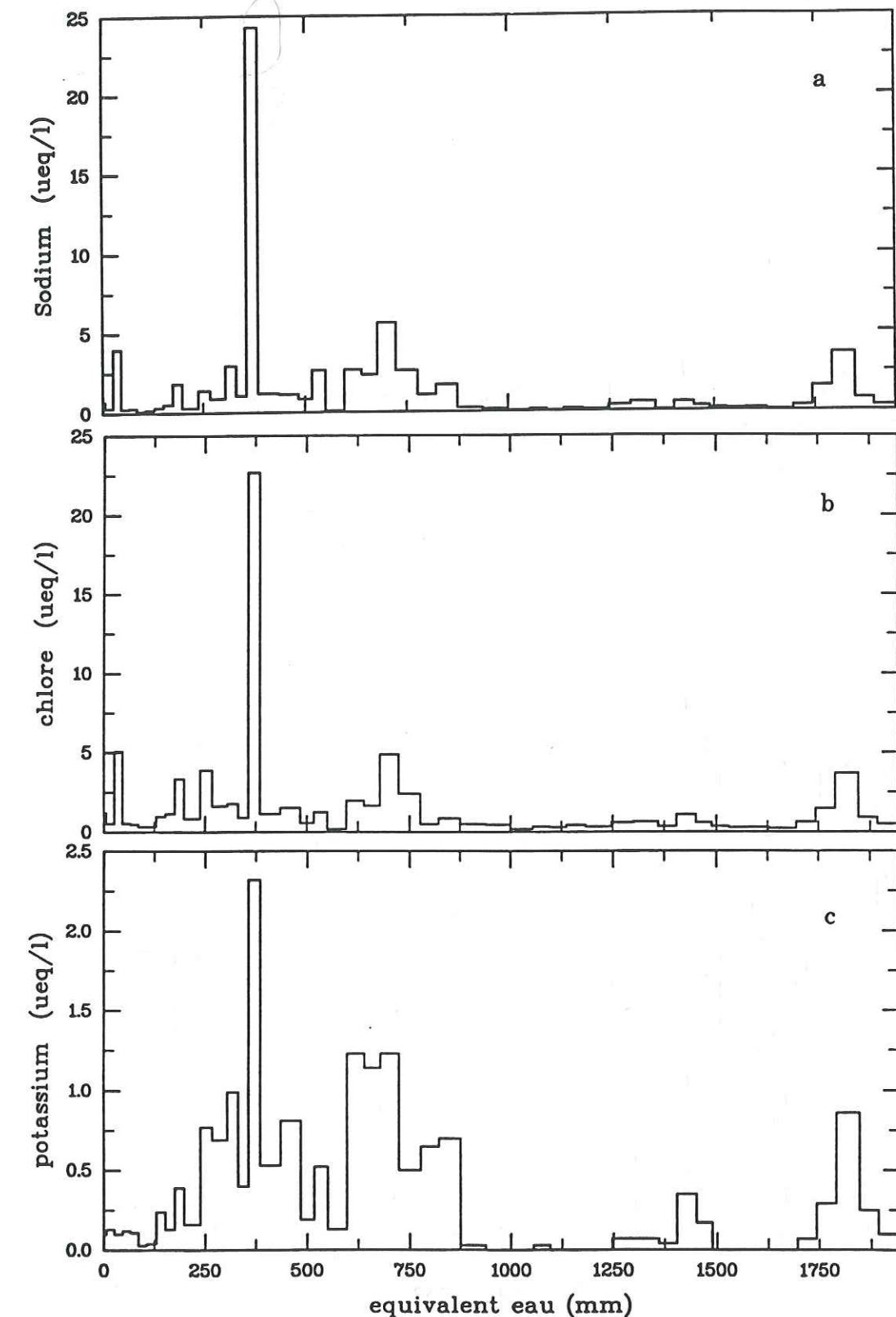
**Tableau 5.1 :** Valeurs moyennes, écart-type, minima et maxima (unités :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ) pour la carotte La Grave 91 (48 échantillons). (\* : H<sup>+</sup> mesuré pour les 34 échantillons acides, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> pour les 14 autres échantillons alcalins).

### 1.1. Sodium et chlore

Le sodium (Na<sup>+</sup>) et le chlore (Cl<sup>-</sup>) ont deux profils (5.1.a,b) quasiment identiques. Ces ions sont généralement présents à de faibles concentrations (moyennes respectives 1,48 et 1,60  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ) particulièrement pendant l'hiver, et connaissent des apports ponctuels plus concentrés. On verra plus loin (Chapitres 6 et 7) que ces ions sont issus de l'aérosol marin, et nous choisirons en général, Na<sup>+</sup> comme indicateur de la source marine.

### 1.2. Potassium, magnésium et calcium

Le potassium (K<sup>+</sup>), le magnésium (Mg<sup>2+</sup>) et le calcium (Ca<sup>2+</sup>) présentent eux aussi 3 profils (5.1.c,d,e respectivement) similaires. Nous verrons dans le Chapitre 7 que ces 3 ions sont principalement représentatifs d'un aérosol terrigène, plus particulièrement



**Figure 5.1 :** Profils des concentrations ( $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ) de Na<sup>+</sup> (a), Cl<sup>-</sup> (b) et K<sup>+</sup> (c), sur la carotte La Grave 91.



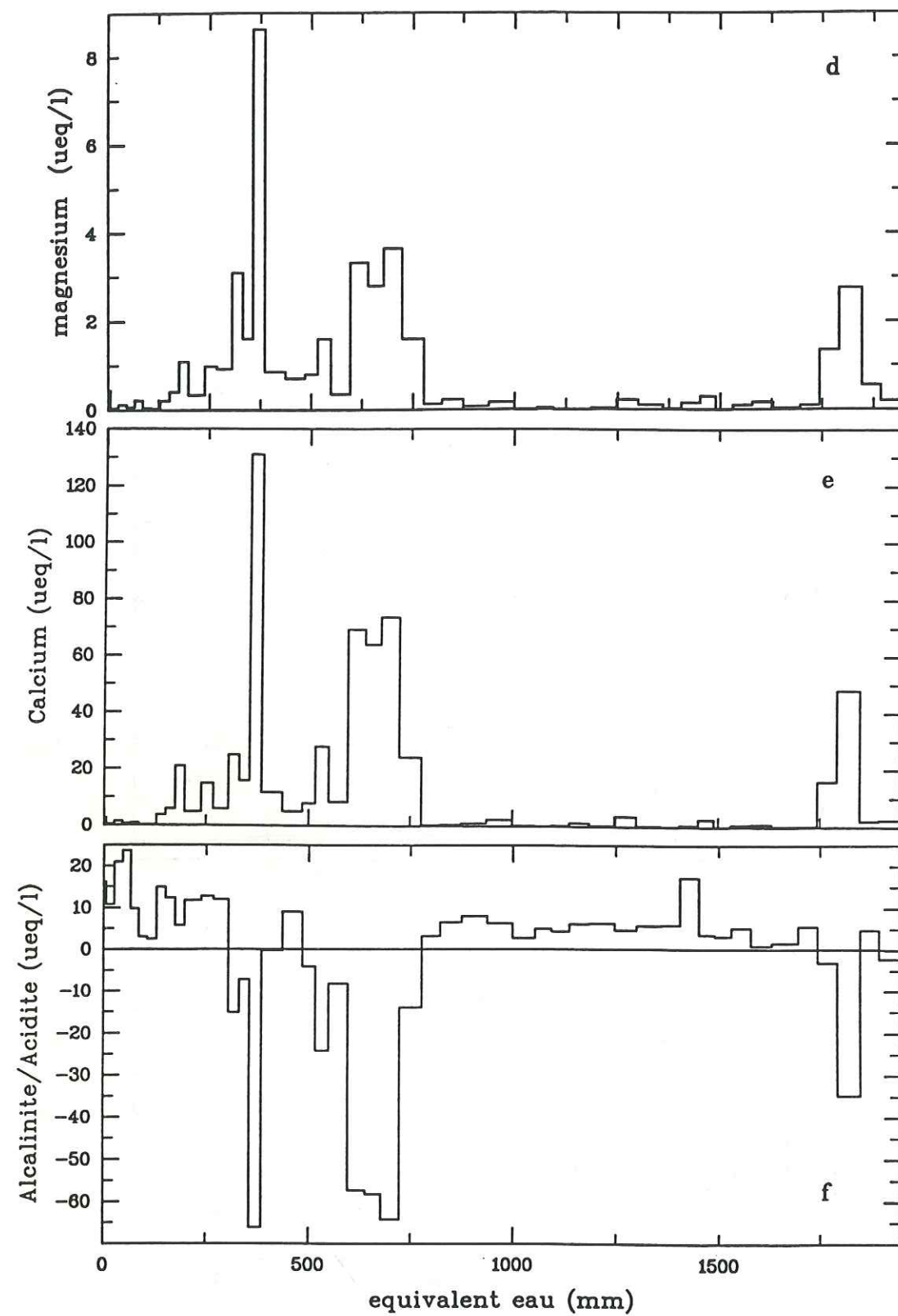


Figure 5.1 : Profils des concentrations ( $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ) de  $\text{Mg}^{2+}$  (d),  $\text{Ca}^{2+}$  (e) et  $\text{H}^+/\text{HCO}_3^-$  (f), sur la carotte La Grave 91.

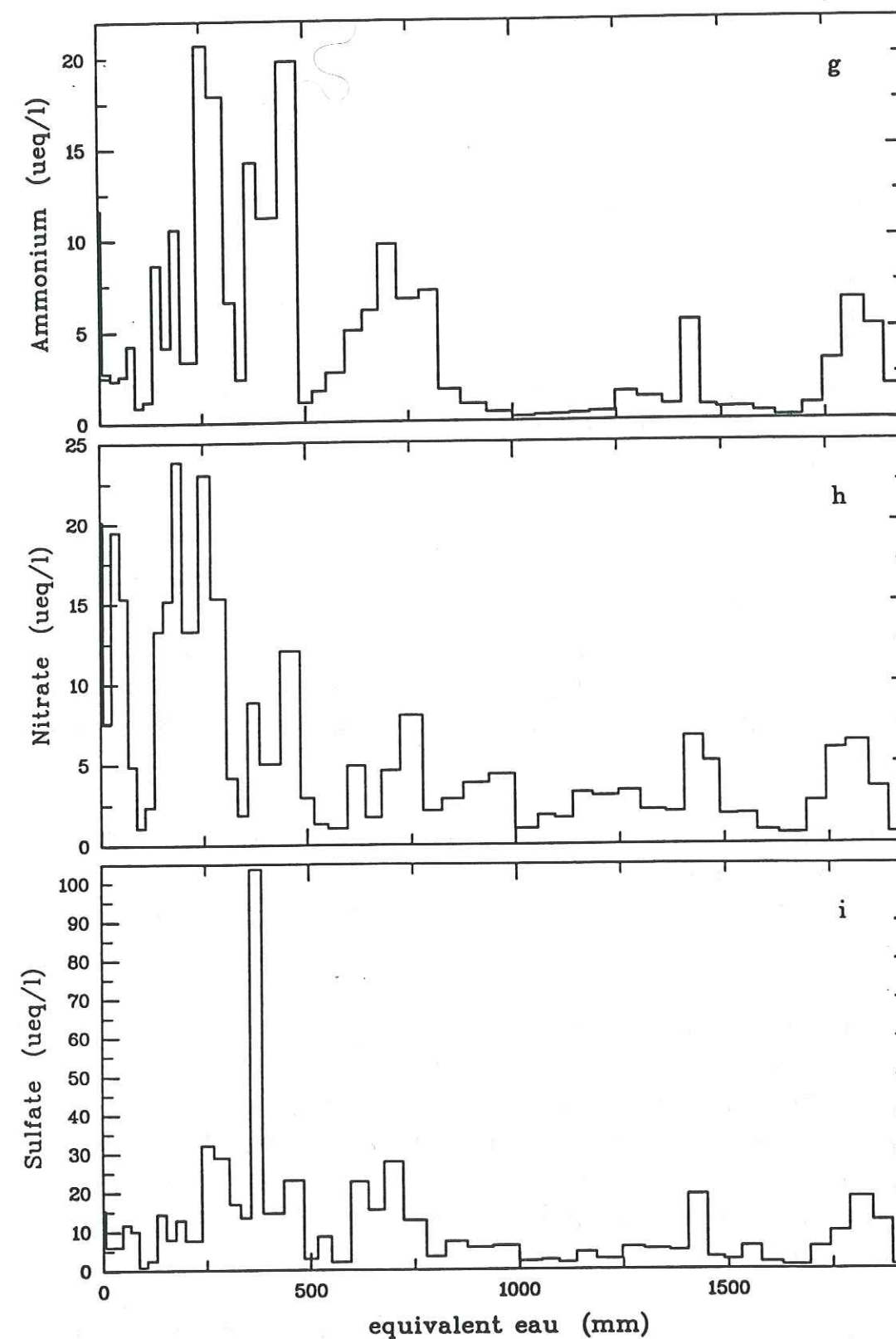


Figure 5.1 : Profils des concentrations ( $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ) de  $\text{NH}_4^+$  (g),  $\text{NO}_3^-$  (h) et  $\text{SO}_4^{2-}$  (i), sur la carotte La Grave 91.



d'origine saharienne. De ces 3 ions, c'est  $\text{Ca}^{2+}$  qui est le plus important (concentrations moyennes respectives : 0,35 ; 0,85 ; 12,79  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ) et nous l'utiliserons comme traceur terrigène saharien.

Ces 3 éléments sont généralement présents à des concentrations très basses ( $\text{K}^+$  et  $\text{Mg}^{2+}$   $< 0,2 \mu\text{eq.l}^{-1}$  ;  $\text{Ca}^{2+} < 2 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ), mais ils subissent des apports massifs très ponctuels. Le premier pic (1800 mm d'eau) doit correspondre à l'automne 1990 (les apports sahariens ne se produisent généralement pas en hiver, voir Chapitre 7, 1.3.4.) et les deux autres événements (600-700 et 300-400 mm d'eau) ont été datés précisément (5-8 et 24-25 Mars 1991, respectivement). Dans ces cas, les concentrations de ces ions augmentent d'un ou deux ordres de grandeur par rapport à leur concentration de bruit de fond.

### 1.3. Acidité et alcalinité

La neige alpine a un caractère légèrement acide ( $4,5 < \text{pH} < 5,65$ ). Cette acidité (profil 5.1.f) est de l'ordre de 5  $\mu\text{eq.l}^{-1}$  pendant l'hiver (on remarquera cependant un pic d'acidité vers 1400 mm d'eau pendant cette période) et commence à augmenter (10 à 20  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ) au printemps.

L'alcalinité ( $\text{HCO}_3^-$ ) est remarquablement liée avec les apports terrigènes ( $\text{Ca}^{2+}$ ), la neige étant dans ce cas basique ( $5,65 < \text{pH} < 7,8$ ).

### 1.4. Ammonium, nitrate et sulfate

L'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), le nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) et le sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) (profils 5.1.g, h, i respectivement), ont comme  $\text{H}^+$  un caractère saisonnier : les concentrations hivernales sont relativement faibles (ces 3 ions présentent le même pic que  $\text{H}^+$  à 1400 mm d'eau, des chutes de neige polluée peuvent avoir lieu occasionnellement en hiver) et augmentent au printemps (10 à 20  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ).

$\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  ont également des concentrations plus élevées dans le cas des apports terrigènes. On remarquera plus particulièrement le cas de  $\text{SO}_4^{2-}$  qui "décolle" ( $\approx 100 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ) pendant l'épisode saharien du 25 Mars 1991 (voir Chapitre 7, 1.3.3.).

### 1.5. Conclusion

On peut conclure de ces observations que les concentrations des ions majeurs dans la précipitation alpine sont très variables. La neige alpine a un caractère saisonnier bien marqué avec des concentrations très basses pour la plupart des ions pendant l'hiver, et qui commencent à augmenter significativement ( $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) au printemps. La nature acide de la précipitation est perturbée par des apports ponctuels de poussières terrigènes basiques. Dans ce cas, l'acidité naturelle est complètement neutralisée par ces poussières minérales, qui lessivent pourtant les composés d'origine acide ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

Ces remarques préliminaires soulignent le double caractère de la précipitation alpine "normalement" acide, mais ponctuellement influencée par des apports minéraux basiques. Il est donc très difficile d'étudier globalement le comportement chimique de la neige alpine. Nous avons ainsi décidé de traiter d'une part la neige acide, c'est à dire la précipitation des hautes régions alpines représentative des conditions normales (non perturbée par les événements sahariens) de bruit de fond à l'échelle européenne (Chapitre 6), et d'autre part, des apports massifs de poussières minérales et de leur impact sur la chimie de la précipitation (Chapitre 7).

### 2. Validation du bilan ionique

Pour chaque chantillon, nous avons calculé la somme des cations ( $\Sigma_{\text{cat}}$ ) et la somme des anions ( $\Sigma_{\text{an}}$ ) mesurés (exprimés en  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ) :

$$\Sigma_{\text{cat}} = (\text{Na}^+) + (\text{NH}_4^+) + (\text{K}^+) + (\text{Mg}^{2+}) + (\text{Ca}^{2+}) + (\text{H}^+) \quad (22)$$

$$\Sigma_{\text{an}} = (\text{Cl}^-) + (\text{NO}_3^-) + (\text{SO}_4^{2-}) + (\text{HCO}_3^-) + (\text{HCOO}^-) + (\text{CH}_3\text{COO}^-) \quad (23)$$

Nous avons intégré dans  $\Sigma_{\text{an}}$  les concentrations en acides organiques quand ceux-ci ont été mesurés : neige fraîche, Col du Dôme ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$  seulement), ces ions étant pris en compte dans la mesure de l'acidité (complètement pour  $\text{HCOO}^-$ , partiellement pour  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , voir Chapitre 3, 2.3.1.).

La charge ionique ( $\Sigma$ ) est la somme des ions en solution :

$$\Sigma = \Sigma_{\text{cat}} + \Sigma_{\text{an}} \quad (24)$$



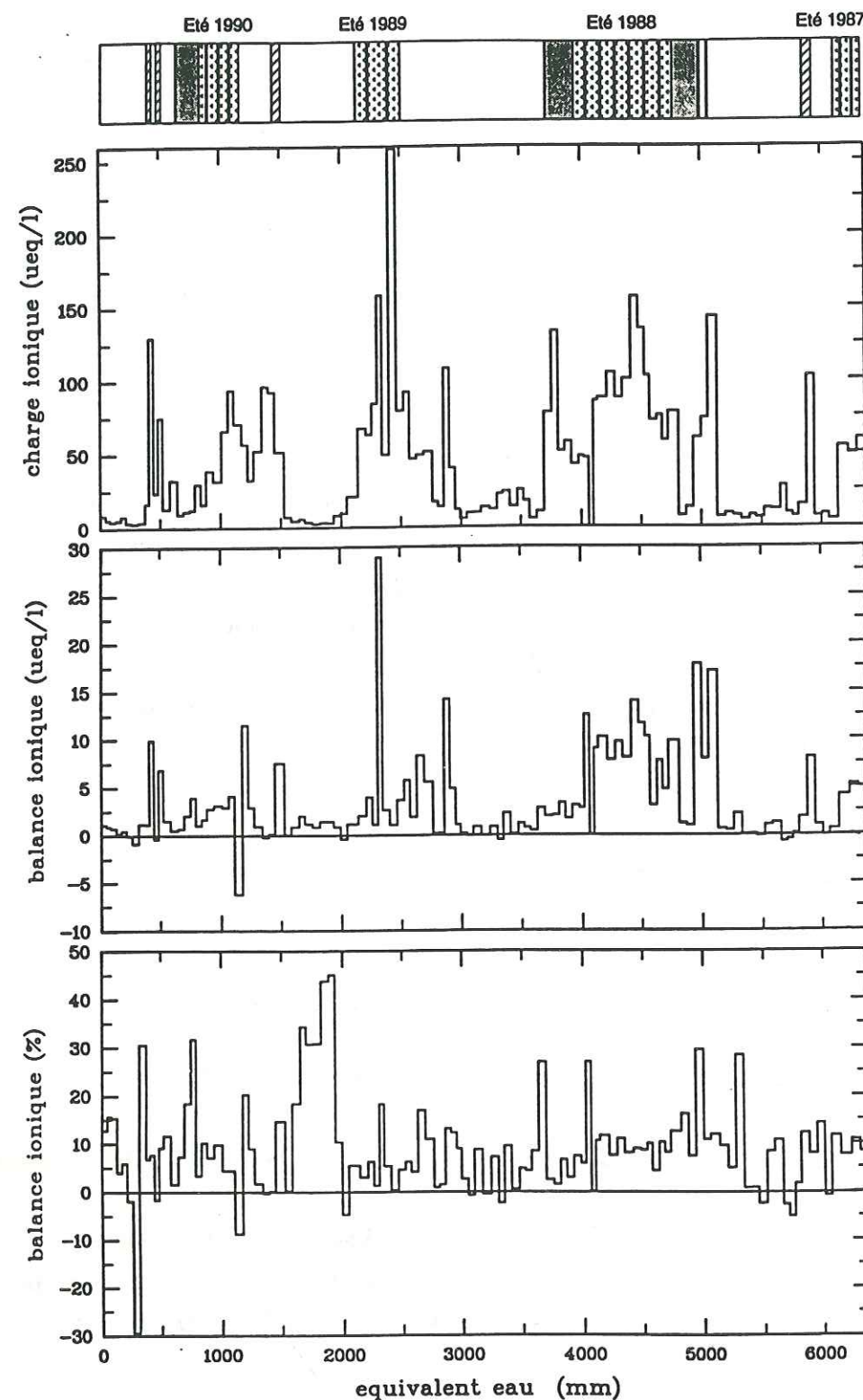


Figure 5.2 : Charge ionique ( $\Sigma$ ), balance ionique ( $\Delta C$  et  $\Delta\%$ ) pour la carotte du Col du Dôme. (unités :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$  ou % pour  $\Delta\%$ ).

et le déséquilibre éventuel ( $\Delta C$ ) entre cations et anions (ou balance ionique) s'exprime :

$$\Delta C = \Sigma_{\text{cat}} - \Sigma_{\text{an}} \quad (25)$$

On peut également rapporter  $\Delta C$  en pourcentage de  $\Sigma$  :

$$\Delta\% = 100.(\Delta C/\Sigma) \quad (26)$$

Nous avons porté sur la figure 5.2.,  $\Sigma$ ,  $\Delta C$  et  $\Delta\%$  pour la carotte du Col du Dôme.

On remarque que  $\Sigma$  est très variable avec des valeurs très faibles en hiver, et d'un ordre de grandeur plus élevées en été.  $\Delta C$  est généralement faible sauf entre 4000 et 5000 mm d'eau (été 1988) où les apports terrigènes basiques ont été très importants (problème éventuel de sous-estimation de  $\text{HCO}_3^-$ ). Enfin,  $\Delta\%$  est inférieur à 10% pour 65% des échantillons, et inférieur à 20% pour 90% des échantillons de cette carotte (Tableau 5.2.). Les valeurs de  $\Delta\%$  les plus importantes sont situées entre 1500 et 2000 mm d'eau (hiver 1989/90) où  $\Sigma$  est très faible ( $< 5 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ) et un léger  $\Delta C$  ( $1,5 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ) entraîne un grand  $\Delta\%$ .

	N	$0 < \Delta\% < 10$	$10 < \Delta\% < 20$	$20 < \Delta\% < 30$	$\Delta\% > 30$
C 89	113	92 (81)	18 (16)	2 (2)	1 (1)
C 90	153	84 (55)	22 (19)	14 (9)	26 (17)
C 91	151	121 (80)	21 (14)	6 (4)	3 (2)
Carottes	417	297 (71)	68 (16)	22 (5)	30 (7)
F 90+91	154	124 (81)	20 (13)	6 (4)	4 (2)
CDD	111	70 (64)	28 (25)	6 (5)	7 (6)
Total	682	491 (72)	116 (17)	34 (5)	41 (6)

Tableau 5.2 : Nombre d'échantillons (et %) par classe de  $\Delta\%$  pour chacun des échantillonnages (N = nombre total d'échantillons, C = carottes, F = neige fraîche, CDD = Col du Dôme).



Nous avons calculé pour chaque échantillonnage le nombre d'échantillons (et le pourcentage) dont le  $\Delta\%$  est contenu dans une classe d'intervalle de 10% (Tableau 5.2.). Nous obtenons pour l'ensemble des échantillons analysés un  $\Delta\%$  inférieur à 10% dans 72% des cas, et inférieur à 20% dans 89% des cas.

On peut également présenter la balance ionique de la précipitation sous la forme de la figure 5.3. ( $\Sigma_{cat}$  en fonction  $\Sigma_{an}$ ).

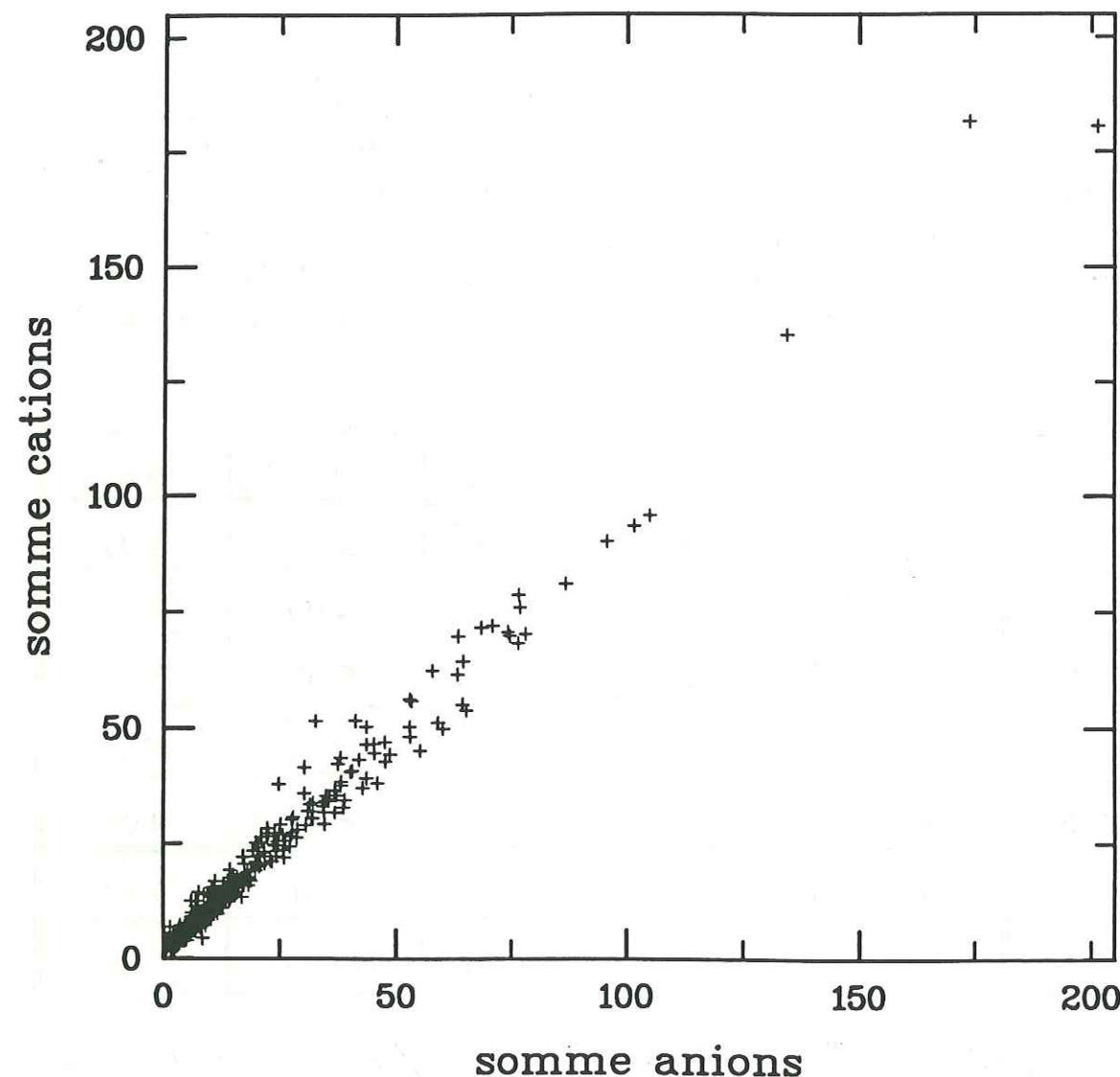


Figure 5.3 : Balance ionique pour l'ensemble des carottes (432 échantillons).

Nous avons reporté dans le tableau 5.3. les coefficients de regression (a et b) de l'équation :

$$\Sigma_{cat} = a.\Sigma_{an} + b \quad (27)$$

ainsi que le coefficient de corrélation (r) pour chacun des échantillonnages. Nous avons exclu de cet ensemble de données (423 échantillons), 3 échantillons (T44, R142 et S11) dont l'important  $\Delta C$  venait fausser la régression linéaire.

	a	b	r
C 89+90+91	0,95	1,65	0,9927
F 90 + 91	0,99	0,94	0,9972
CDD	1,10	1,09	0,9880

Tableau 5.3 : Coefficients de la droite de regression  $\Sigma_{cat} = a.\Sigma_{an} + b$ , et coefficient de corrélation pour chacun des échantillonnages (C = carottes, F = neige fraîche, CDD = Col du Dôme).

Les coefficients a (ou pente de regression) sont très voisins de 1, ce qui prouve que nous avons, a priori, mesuré l'ensemble de la partie soluble des impuretés contenues dans la précipitation alpine.

Faut-il interpréter le coefficient a pour les carottages (0,95), comme un excès anionique? Il serait dans ce cas en désaccord avec le déficit anionique suggéré par le même coefficient pour le Col du Dôme (1,10). Nous voyons plutôt ici un artefact analytique pour des échantillons analysés sur des appareils différents et contenant parfois des poussières minérales (voir plus loin).

L'ordonnée à l'origine de la regression linéaire (b) suggère systématiquement un faible excès cationique ( $\approx 1 \text{ } \mu\text{eq.l}^{-1}$ ). L'utilisation d'un éluant acide en chromatographie ionique (HCl, 14 mM) permet la solubilisation de cations à partir de poussières minérales en solution (Legrand, 1987). D'après les concentrations en poussières minérales d'origine locale attendues dans la neige alpine, Delmas (1989) a calculé que  $1,05 \text{ } \mu\text{eq.l}^{-1}$  de cation



pouvait être solubilisé, ce qui pourrait expliquer notre coefficient  $b$ .

Dans le cas des carottes ( $b = 1,65 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ), la présence d'une faible quantité d'acides organiques non mesurés peut également être invoquée.

Nous pouvons raisonnablement conclure de ces observations portant sur un grand nombre d'échantillons, que nous avons équilibré, pour la première fois, la balance ionique de la précipitation alpine.

En effet, les premières études sur la composition chimique de la neige alpine proposant une balance ionique, ont toujours rapporté un déficit anionique de l'ordre de 15 à 20% (Sequeira, 1982 ; Ronseaux et Delmas, 1988 ; Delmas, 1989 ; Puxbaum et al, 1991). Ce déficit a souvent été interprété par la présence d'anions non mesurés, en particulier les acides organiques (Delmas, 1989 ; Puxbaum et al, 1991). Nos résultats ne confirment pas ces suppositions puisque nous obtenons un bilan ionique équilibré, et d'autre part, nous avons mesuré les acides organiques et montré qu'ils n'influençaient pas significativement le bilan ionique (voir Chapitre 8).

Nous voyons plutôt dans ce problème de la balance ionique des difficultés analytiques particulières à la neige alpine. En effet, la précipitation alpine est fortement influencée par les apports de poussières sahariennes basiques (voir Chapitre 7). Les échantillons contenant de telles poussières sont caractérisés par des fortes concentrations de la plupart des ions et par la présence de carbonates. L'analyse de tels échantillons nécessite souvent des dilutions, ce qui augmente l'erreur analytique, et une mesure précise de  $\text{HCO}_3^-$ . Ainsi, une mauvaise mesure de ces échantillons à très fort  $\Sigma$  aura tendance à influencer significativement la balance ionique.

Dans cette étude, nous avons réussi à nous affranchir de ces problèmes analytiques, et nous sommes ainsi parvenus à équilibrer la balance ionique de la neige alpine, ce qui prouve la qualité de nos résultats.

## **CHAPITRE 6 :**

### **La neige alpine de bruit de fond**



## CHAPITRE 6 : LA NEIGE ALPINE DE BRUIT DE FOND

Comme nous l'avons déjà suggéré au chapitre précédent, nous entendons par neige alpine de bruit de fond "typique", la précipitation acide, non perturbée par les apports ponctuels sahariens.

Afin de séparer d'une part les échantillons acides, et d'autre part les échantillons alcalins, nous avons utilisé nos mesures de la teneur en proton ( $H^+$ ) ou en carbonate ( $HCO_3^-$ ) (voir Chapitre 3, 2.3.). Ainsi, un échantillon présentant une certaine teneur en proton sera considéré comme acide, et un autre affichant une teneur en carbonate sera "classé" alcalin. Cette séparation ne pose a priori pas de problèmes, car la plupart des événements sahariens sont significativement alcalins (voir Chapitre 7, 1.1.), sauf, peut-être pour les quelques échantillons très légèrement acides ( $H^+ < 0,5 \mu eq.l^{-1}$ ) ou alcalins ( $HCO_3^- < 0,5 \mu eq.l^{-1}$ ) pour lesquels l'erreur analytique est du même ordre de grandeur que la mesure (voir Chapitre 3, 2.3.). Cependant, un éventuel "mauvais classement" de ces échantillons n'aura pas une grande incidence sur l'interprétation générale des données.

Nous disposons dans cette étude d'un très grand nombre de données réparties en 3 groupes : les 12 carottages intégrant l'accumulation de la fin de l'été jusqu'au mois de Mai à La Grave, l'Alpe d'Huez, Tignes et Chamonix en 1989, 1990 et 1991 (345 échantillons), les deux échantillonnages de neige fraîche à La Grave en 1990 et 1991 (69 et 48 échantillons) et enfin, le carottage du Col du Dôme réalisé en Avril 1991 (85 échantillons).

Pour décrire la nature de la composition chimique de la neige alpine, nous utiliserons l'ensemble des données des 12 carottages tous sites et années confondues. On se référera à cet ensemble de données en tant que "carottages". L'étude plus détaillée des variations spatiales dans les Alpes Françaises de la composition chimique de la précipitation sera faite à la fin de ce chapitre. Les échantillonnages de neige fraîche serviront plutôt de support à l'étude d'événements particuliers (par exemple : identification des régions source des échantillons les plus pollués) ainsi qu'à l'étude des acides organiques dans la neige alpine (Chapitre 8). Enfin, la carotte du Col du Dôme est un enregistrement précieux de la neige déposée sur un glacier froid de haute altitude. Elle permet l'étude des variations saisonnières de la précipitation alpine.

## 1. Constitution chimique de la partie soluble de la précipitation alpine

### 1.1. Description

La composition ionique moyenne pour chacun des échantillonnages est présentée dans le tableau 6.1. Cette composition est très homogène pour l'ensemble des sites pendant les 3 années couvertes par cette étude, particulièrement pour  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $H^+$ ,  $NO_3^-$ , et  $SO_4^{2-}$ . La variabilité plus importante de  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  et  $Cl^-$  s'explique par le caractère sporadique des apports de ces éléments.

Les concentrations de neige fraîche à La Grave en 1990 et 1991 sont légèrement inférieures à celles des carottages La Grave 90 et 91, car ces carottages couvrent un mois de plus (fin Avril et Mai), et les concentrations augmentent nettement (particulièrement pour  $NH_4^+$ ,  $H^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) au cours du printemps (voir Chapitre 5, 1.4. et ce Chapitre, 2.).

Quelques données statistiques simples sont regroupées dans le tableau 6.2. pour l'ensemble des carottages. On remarque que les concentrations sont assez variables pour tous les éléments, l'écart-type étant généralement supérieur à la valeur moyenne. La charge ionique est de l'ordre de  $30 \mu eq.l^{-1}$ , le cation le plus important étant  $H^+$  suivi par  $NH_4^+$  et  $Ca^{2+}$ , alors que les 2 principaux anions sont  $SO_4^{2-}$  et  $NO_3^-$  (voir Figure 6.1.).

Enfin, pour l'ensemble des 345 échantillons (acides) des carottages, nous avons rassemblé dans les histogrammes de la figure 6.2. la distribution en fréquence des concentrations de chacun des ions. Les histogrammes sont présentés pour des concentrations inférieures à  $20 \mu eq.l^{-1}$ , ce qui représente en général de 95 à 100% des échantillons des carottages.

### 1.2. Comportement chimique de la neige alpine

Les premières études sur la composition chimique des glaciers alpins ont souligné la contribution de 3 différentes sources, acide (principalement anthropique) marine et terrigène (Psenner et Nickus, 1986 ; Neftel et al, 1987 ; Wagenbach et al, 1988 ; Delmas, 1989 ; Puxbaum et al, 1991).

Nous nous baserons sur le très grand nombre d'échantillons pour lesquels nous avons obtenu l'équilibre ionique (voir Chapitre 5, 2.), pour interpréter la contribution des



	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
LG 89	0,61	2,65	0,15	0,38	1,82	4,00	0,88	2,62	6,13
LG 90	4,37	5,38	1,44	0,77	3,64	5,05	5,03	4,08	8,98
LG 91	0,49	3,43	0,17	0,21	2,11	6,97	0,78	5,44	7,57
AH 89	2,25	5,73	0,55	0,85	4,13	3,29	2,75	3,34	10,57
AH 90	2,95	2,26	0,46	0,71	2,89	4,52	3,27	2,15	5,80
AH 91	1,58	2,10	0,42	0,23	1,82	5,13	1,58	2,89	5,95
T 89	2,01	3,95	0,47	0,61	3,02	4,38	2,19	3,90	7,61
T 90	0,98	1,79	0,26	0,44	3,13	3,85	1,10	2,21	4,39
T 91	0,60	3,71	0,20	0,65	4,30	6,65	1,01	6,93	8,39
C 89	1,00	3,54	0,29	0,61	3,24	3,75	1,40	4,20	6,81
C 90	1,32	4,95	0,34	0,64	2,75	6,74	1,64	4,93	9,42
C 91	0,50	4,09	0,25	0,33	2,62	7,35	0,96	6,28	8,39
F 90	0,88	2,24	0,07	0,26	1,21	5,34	1,04	3,40	4,16
F 91	0,37	3,80	0,16	0,25	2,09	5,71	0,51	4,26	6,07
CDD	0,59	5,42	0,33	0,55	2,81	6,34	0,82	4,21	8,85

Tableau 6.1 : Moyennes pondérées en volume (µeq.l<sup>-1</sup>). LG : La Grave, AH : Alpe d'Huez, T : Tignes, C : Chamonix, F : neige Fraîche (La Grave), CDD : Col du Dôme.

	Moyenne	Ecart-type	Minimum	Maximum
Na <sup>+</sup>	1,46	2,66	0,02	30,25
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3,94	5,74	0,05	36,00
K <sup>+</sup>	0,39	0,90	0	12,10
Mg <sup>2+</sup>	0,53	0,64	0	6,62
Ca <sup>2+</sup>	2,98	3,64	0,05	25,25
H <sup>+</sup>	5,87	5,84	0,10	41,75
Cl <sup>-</sup>	1,80	2,72	0	28,40
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,58	5,13	0	28,90
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8,08	9,74	0,20	62,90

Tableau 6.2 : Valeurs moyennes, écart-type et extrema (unités : µeq.l<sup>-1</sup>) pour l'ensemble des carottages (N = 345 échantillons).

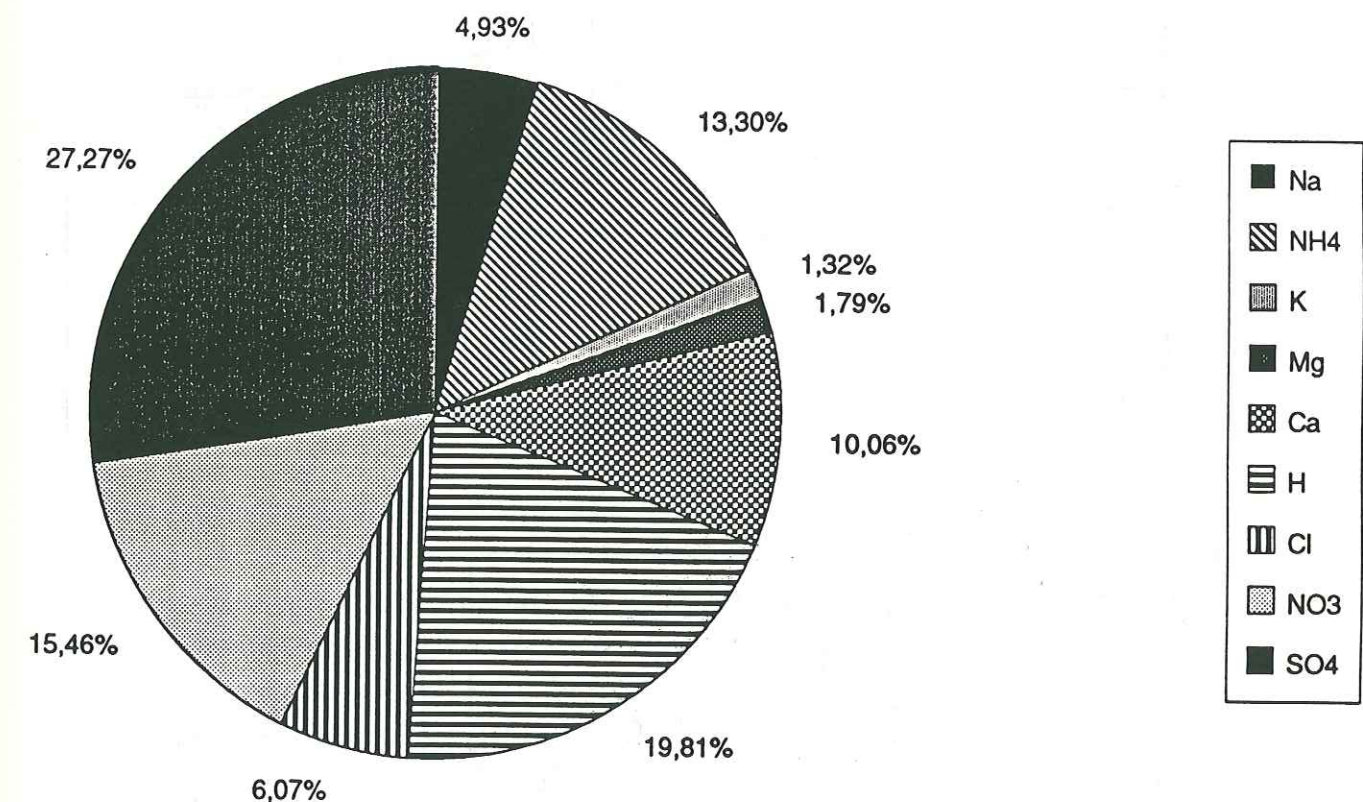


Figure 6.1 : Valeurs moyennes (voir Tableau 6.2) pour l'ensemble des carottages (µeq.l<sup>-1</sup>), et % de la charge ionique totale.



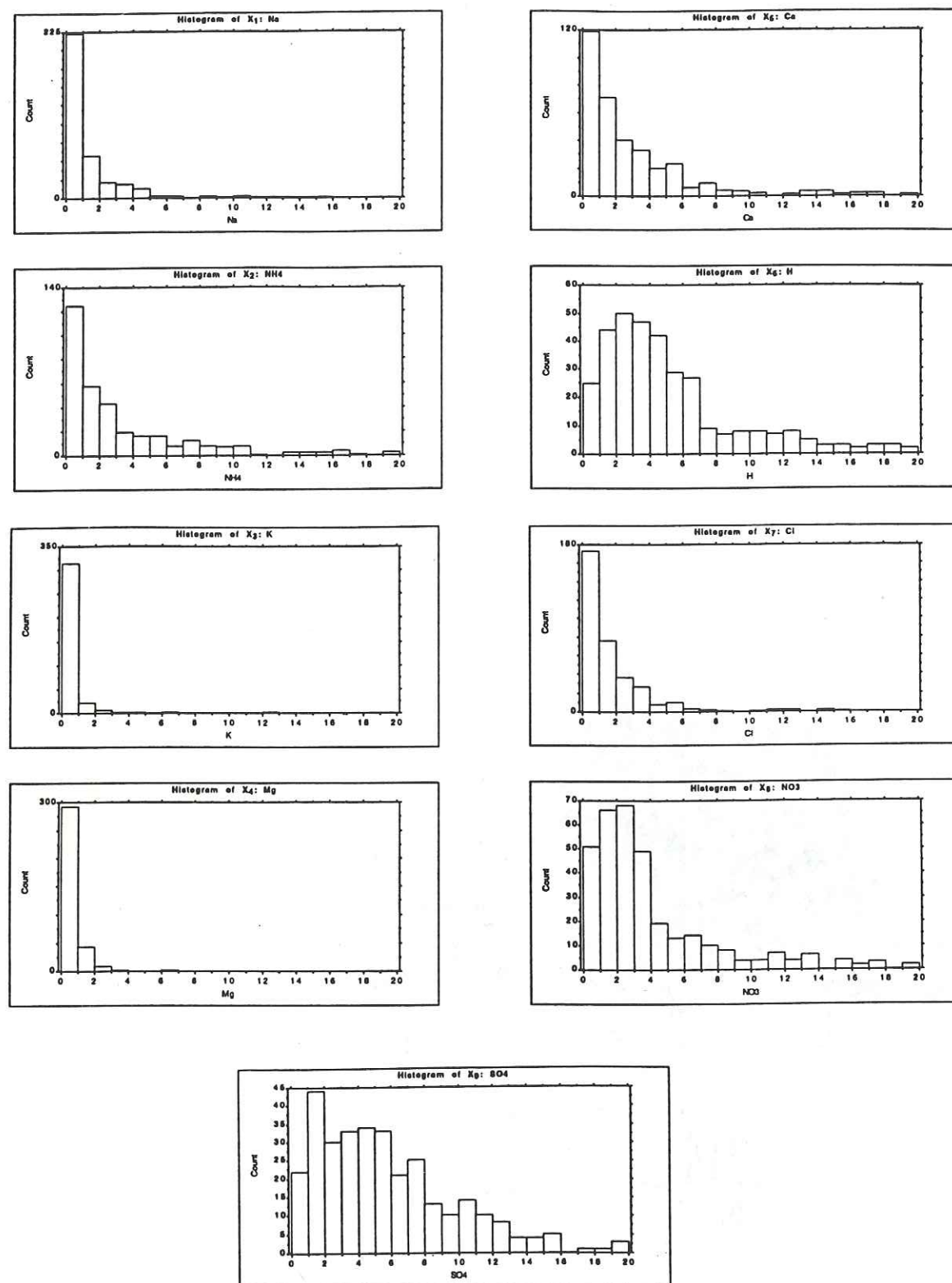


Figure 6.2 : Distribution en fréquence (nombre d'échantillons) des concentrations de chacun des ions analysés.

différentes sources d'impuretés à la fraction soluble de la neige alpine. Dans ce but, nous avons utilisé des techniques statistiques descriptives : la matrice de corrélation des différents ions pour l'ensemble des carottages (Tableau 6.3.), ainsi qu'une analyse en composantes principales.

Na <sup>+</sup>	1								
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,179	1							
K <sup>+</sup>	0,816	0,378	1						
Mg <sup>2+</sup>	0,536	0,487	0,411	1					
Ca <sup>2+</sup>	0,360	0,527	0,424	0,723	1				
H <sup>+</sup>	-0,062	0,636	0,081	0,158	0,144	1			
Cl <sup>-</sup>	0,977	0,262	0,777	0,581	0,387	0,018	1		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,089	0,768	0,267	0,388	0,501	0,782	0,179	1	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,202	0,901	0,370	0,583	0,622	0,736	0,269	0,746	1
	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

Tableau 6.3 : Matrice de corrélation, échantillons acides, carottages (N = 345).

### 1.2.1 Analyse en composantes principales (ACP)

L'analyse en composantes principales (ACP) est une technique statistique qui peut être appliquée à un ensemble de données à plusieurs variables afin de réduire sa dimensionnalité, c'est à dire, de remplacer un grand nombre de variables intercorrélées par un petit nombre de nouvelles variables (les composantes ou facteurs) indépendantes. L'ACP détermine au départ autant de facteurs que de variables initiales, mais en fait, un petit nombre de ces facteurs permet d'expliquer une très grande partie de la variance. Ces facteurs sont simplement des combinaisons linéaires des variables originales (Thurston et Spengler, 1985).

Cette technique statistique appliquée à l'étude de l'aérosol atmosphérique permet une identification des différentes sources expliquant la variance de l'ensemble des données



(par exemple : Thurston et Spengler, 1985 ; Li et Winchester, 1990 ; Barrie et Barrie, 1990). L'ACP présume ainsi que la concentration totale de chaque élément est la somme des contributions de chacune des différentes sources de cet élément (Thurston et Spengler, 1985).

La première étape de l'ACP est la transformation des données d'origine en variables standardisées au moyen de la formule :

$$Z_{ik} = (C_{ik} - C_{MOYi})/\sigma_i \quad (28)$$

où  $i = 1, 2, \dots, n$  est le nombre total de variables de départ (dans notre cas, les différents ions analysés) et  $k = 1, 2, \dots, N$  le nombre total d'échantillons,  $C_{ik}$  la concentration de l'élément  $i$  dans l'échantillon  $k$ ,  $C_{MOYi}$  la concentration moyenne de l'élément  $i$ , et  $\sigma_i$  l'écart-type autour de la moyenne  $C_{MOYi}$ , et à partir de ces variables standardisées l'ACP calcule les "scores" (factor scores) pour chacun des facteurs (Thurston et Spengler, 1985). L'incertitude sur les "scores" est estimée par :

$$\sigma_s \approx [(1 - h^2)/(N - P)]^{0.5} \quad (29)$$

où  $h^2$  est la communalité des variables,  $N$  le nombre total d'échantillons et  $P$  le nombre de facteurs retenus (Heidam, 1982). Les "scores" sont considérés comme statistiquement significatifs s'ils sont supérieurs à  $3\sigma_s$  (Heidam, 1982).

Nous avons appliqué l'ACP à l'ensemble des échantillons acides des carottages ( $N = 345$ ) contenant 9 variables initiales (les concentrations en  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Nous avons extrait de l'ACP 3 facteurs qui expliquent plus de 88% de la variance totale (voir Tableau 6.4.).

Le premier facteur (F1) explique 52% de la variance et l'on y retrouve les ions  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , et  $\text{SO}_4^{2-}$ . Nous ferons référence à F1 en tant que composante acide de la précipitation alpine. Dans le second facteur (F2) qui explique 26% de la variance, on retrouve  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{K}^+$ . F2 représente la composante sel de mer de la neige alpine. Enfin le troisième facteur (F3), à la limite de la représentativité statistique (eigenvalue  $< 1$ ), n'explique que 10% de la variance totale. F3 regroupe principalement  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ . F3 peut être considéré comme le facteur terrigène mais il a très peu d'importance dans le cas de nos échantillons acides.

	F1	F2	F3	$h^2$	$\sigma_s$
$\text{Na}^+$	0,050	0,967	0,195	0,975	0,009
$\text{NH}_4^+$	0,859	0,098	0,302	0,838	0,022
$\text{K}^+$	0,270	0,861	0,126	0,830	0,022
$\text{Mg}^{2+}$	0,289	0,364	0,790	0,839	0,022
$\text{Ca}^{2+}$	0,340	0,190	0,853	0,879	0,019
$\text{H}^+$	0,927	-0,103	-0,172	0,901	0,017
$\text{Cl}^-$	0,135	0,936	0,217	0,941	0,013
$\text{NO}_3^-$	0,897	0,007	0,180	0,837	0,022
$\text{SO}_4^{2-}$	0,871	0,087	0,385	0,915	0,016
% Var.	51,9	26,6	9,9		
Eigenval.	4,67	2,40	0,89		

Tableau 6.4 : "Scores" des facteurs, % de variance expliquée et eigenvalue pour chacun des facteurs, communalité ( $h^2$ ) et erreurs standard ( $\sigma_s$ ) pour chacune des variables.

#### 1.2.2. $\text{H}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , composante acide de la précipitation alpine

Comme le suggèrent la balance ionique et les corrélations entre les différents ions, l'acidité mesurée de la neige alpine est due aux deux anions  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  (coefficients de corrélation respectifs avec  $\text{H}^+$  : 0,782 ; 0,736).

#### Contribution du $\text{SO}_4^{2-}$ d'origine marine

Quand on veut calculer la contribution de  $\text{SO}_4^{2-}$  à l'acidité de la précipitation, il convient d'évaluer la part de  $\text{SO}_4^{2-}$  provenant du sel de mer. En effet, l'eau de mer contient du soufre sous forme de  $\text{SO}_4^{2-}$ , et par la production d'embruns, l'océan est une source importante de  $\text{SO}_4^{2-}$ .



Dans un échantillon, la part de sulfate ne provenant pas du sel de mer, appelée sulfate en excès et notée  $\text{nssSO}_4^{2-}$  (non sea-salt  $\text{SO}_4^{2-}$ ) est calculée à l'aide de la formule :

$$\text{nssSO}_4^{2-} = \text{SO}_4^{2-} - 0,121 \cdot \text{Na}^+ \quad (30)$$

où  $\text{Na}^+$  est choisi comme indicateur marin et les concentrations exprimées en  $\mu\text{eq.l}^{-1}$  (0,121 représente le rapport  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  dans l'eau de mer).

Nous avons calculé  $\text{nssSO}_4^{2-}$  pour chaque échantillon de l'ensemble des carottages, ainsi que son pourcentage par rapport au  $\text{SO}_4^{2-}$  total (voir Figure 6.3.). Ce pourcentage est supérieur à 90% pour plus de 92% des échantillons. La part de  $\text{SO}_4^{2-}$  provenant du sel de mer est donc négligeable dans la plupart des cas (les concentrations en  $\text{Na}^+$  de la neige alpine étant généralement faibles) et nous avons décidé de ne pas corriger le sulfate total de sa contribution marine, l'assimilant entièrement à du sulfate en excès.

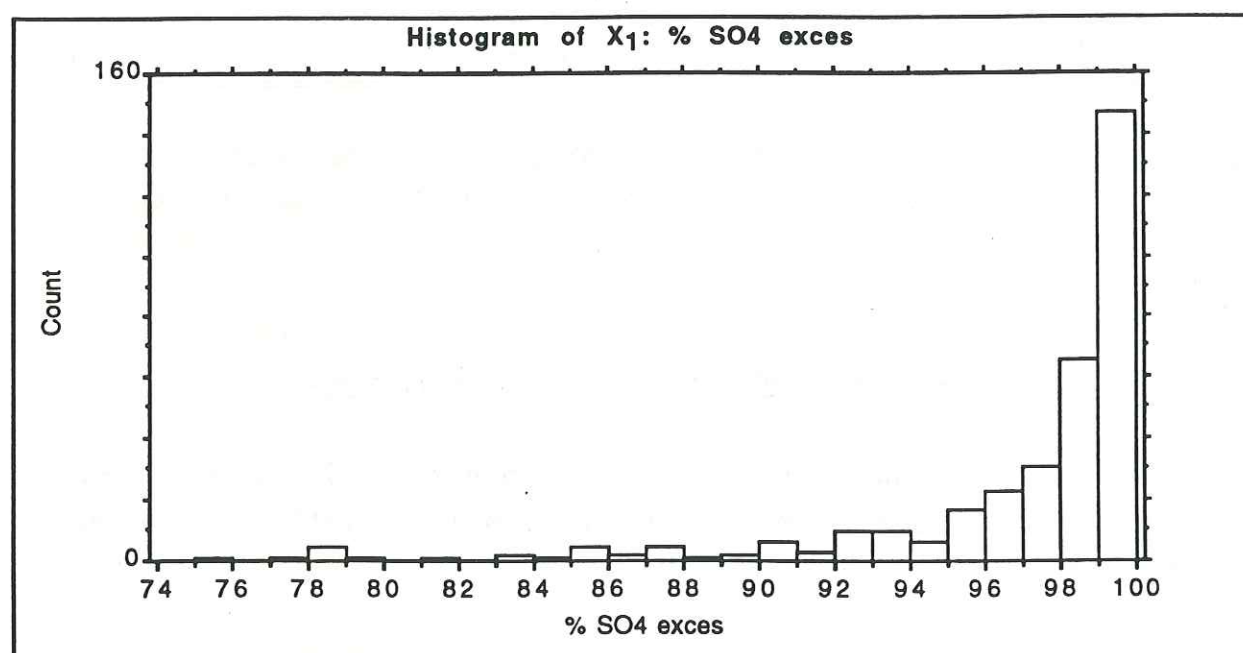


Figure 6.3 : Histogramme (nombre d'échantillons) du pourcentage du sulfate en excès par rapport au sulfate total.

### L'acidité de la neige alpine est-elle naturelle ou anthropique ?

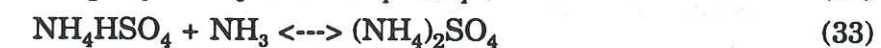
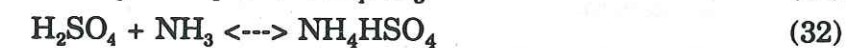
Il n'est pas facile de calculer avec précision la part des contributions naturelles et anthropiques de  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  afin d'estimer quelle est la principale source de l'acidité de la précipitation alpine. Néanmoins, les concentrations moyennes de  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  au Colle Gnifetti ont augmenté d'un facteur 4 à 5 entre le début du vingtième siècle et la période 1970-1986 reflétant ainsi l'impact croissant des émissions anthropiques d'oxydes d'azote et de dioxyde de soufre (Wagenbach et al, 1988). Ainsi, si la neige du Colle Gnifetti était alcaline au début du siècle ( $\text{HCO}_3^- \approx 5 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ), elle est actuellement acide ( $\text{H}^+ \approx 6 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ) (Weddeling et al, 1992). De même, alors que la neige du Col du Dôme était alcaline avant 1960 (Delmas et Aristarain, 1978), elle est actuellement acide (voir Tableau 6.1.). Ainsi, quand les sources anthropiques de  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  étaient faibles, leur acidité était neutralisée complètement par les apports minéraux basiques (principalement sous forme de  $\text{CaCO}_3$ ) et par l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ). Par conséquent, l'acidité actuelle de la neige alpine due aux émissions croissantes d'oxydes d'azote et de dioxyde de soufre peut être considérée comme essentiellement d'origine anthropique.

### Quel est l'anion responsable de l'acidité ?

Afin de décrire complètement le comportement acide de la précipitation alpine, il convient d'introduire l'ion ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) comme le suggèrent les résultats de l'ACP et les fortes corrélations de  $\text{NH}_4^+$  avec  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  (0,768 et 0,901 respectivement).

$\text{NH}_4^+$  provient de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) atmosphérique. Les principales sources de  $\text{NH}_3$  (principalement anthropiques à l'heure actuelle en Europe) sont le bétail (excréments et urine), l'utilisation des engrais agricoles et certaines activités industrielles (Buijsman et al, 1987 ; ApSimon et al, 1987). Il ne faut pourtant pas sous estimer, a priori, les sources naturelles de  $\text{NH}_3$  (émissions par les sols) qui représenteraient avec 15 Tg N, 28% des 54 Tg N émis annuellement dans la troposphère (Warneck, 1988).

$\text{NH}_3$  est une base potentielle qui peut réagir dans l'atmosphère avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{HNO}_3$  (Bassett et Seinfeld, 1983 ; ApSimon et al, 1987) :





La meilleure corrélation entre  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  (0,901) par rapport à  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NO}_3^-$  (0,768) permet de supposer que la réaction entre  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est favorisée vis-à-vis de celle entre  $\text{NH}_3$  et  $\text{HNO}_3$ , car contrairement à  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  est rarement stable (Bassett et Seinfeld, 1983). Des observations similaires dans la neige alpine ont déjà été rapportées (Neftel et al, 1987 ; Delmas, 1989 ; Puxbaum et al, 1991). En fait, la pente de la droite de regression entre  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  voisine de 0,5 (voir Figure 6.4.) suggère la stoechiométrie de la forme  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ . On peut noter ici que cette stoechiométrie de sulfate d'ammonium a été mise en évidence dans la composante anthropique de l'aérosol arctique (Barrie et Barrie, 1990). En moyenne, l'ammoniac est capable de neutraliser 50% de l'acidité sulfurique.

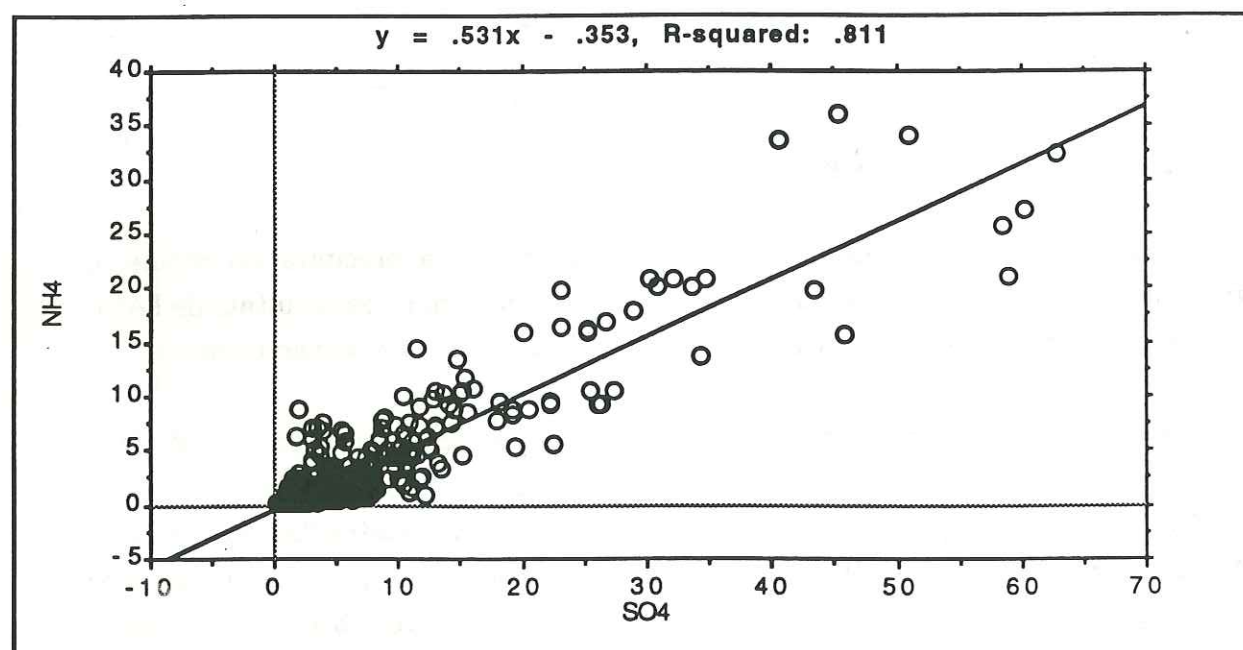


Figure 6.4 : Concentrations de  $\text{NH}_4^+$  en fonction de celles de  $\text{SO}_4^{2-}$ , échantillons acides, ensemble des carottages, (unités :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ).

La modélisation des équilibres du système d'aérosols sulfate/nitrate/ammonium révèle que si  $\text{NH}_3$  n'est pas en quantité suffisante pour neutraliser tout  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , l'équilibre (31) est déplacé vers la gauche (instabilité de l'aérosol  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) et  $\text{HNO}_3$  reste sous forme gazeuse (Bassett et Seinfeld, 1983). De même, si la formation de l'aérosol  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  peut être effective en atmosphère urbaine avec des concentrations de  $\text{NH}_3$  suffisantes, elle est improbable en région de bruit de fond (Logan, 1983).

Il apparaît donc que  $\text{NH}_3$  réagit plutôt avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  qu'avec  $\text{HNO}_3$ , neutralisant partiellement l'acidité sulfurique. Ainsi, l'acidité de la précipitation alpine est due à l'acide nitrique et à la fraction d'acide sulfurique non neutralisée par l'ammoniac.

### 1.2.3. $\text{Na}^+$ et $\text{Cl}^-$ , composante marine de la précipitation alpine

On retrouve principalement dans le second facteur de l'ACP  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , et dans une moindre mesure  $\text{K}^+$ .  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  sont étroitement associés dans la neige alpine (voir Figure 6.5.), suggérant que ces ions sont issus de l'aérosol marin. Cet aérosol est produit par l'éclatement des bulles à la surface de la mer (phénomène de pétilllement). Les gouttelettes d'eau de mer ainsi formées s'évaporent, concentrant et libérant des aérosols dont la composition chimique est très voisine de celle de l'eau de mer. La quantité d'aérosol marin produit est une fonction logarithmique de la vitesse du vent à la surface de l'océan (Eriksson, 1959).

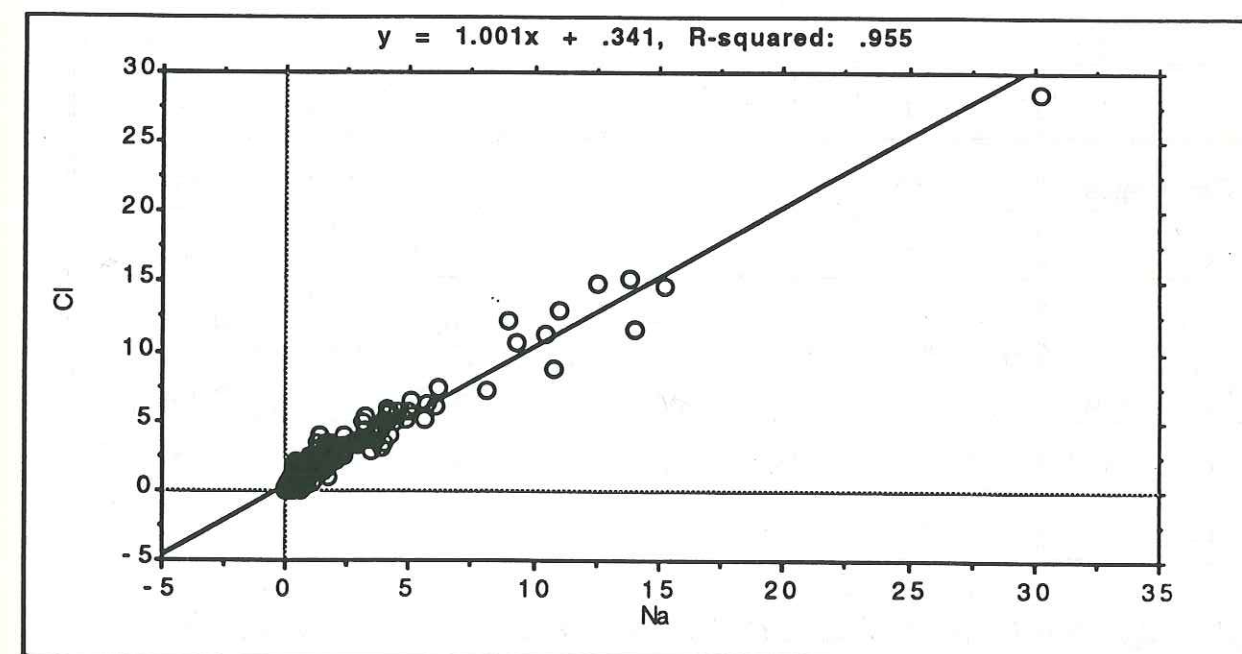
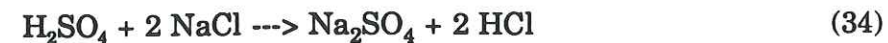


Figure 6.5 : Concentrations de  $\text{Cl}^-$  en fonction de celles de  $\text{Na}^+$ , échantillons acides, ensemble des carottages (unités :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ).



En fait, la valeur du rapport  $\text{Cl}/\text{Na}^+$  pour l'ensemble des carottages et pour la carotte du Col du Dôme (1,00 et 1,03 respectivement) est légèrement inférieur à sa valeur de référence dans l'eau de mer (1,16) (les concentrations étant exprimées en  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ). Cette déviation pourrait s'expliquer, soit par une perte de chlore due à l'altération du sel de mer en présence d'acide sulfurique :



soit par la présence d'une certaine quantité de sodium terrigène.

Nous estimons que c'est plutôt cette seconde hypothèse qui permet d'expliquer la déviation du rapport  $\text{Cl}/\text{Na}^+$  vis-à-vis de l'eau de mer. En effet, dans le cas des échantillons alcalins pour lesquels les apports minéraux terrigènes sont très importants, le rapport  $\text{Cl}/\text{Na}^+$  dans la neige est égal à 0,88, suggérant la présence d'une partie non négligeable de  $\text{Na}^+$  terrigène (voir Chapitre 7, 2.).

Afin d'évaluer l'impact des apports terrigènes, nous avons calculé ce rapport  $\text{Cl}/\text{Na}^+$  pour les carottages et pour le Col du Dôme, en excluant les échantillons dont la concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  est supérieure à 6  $\mu\text{eq.l}^{-1}$  (environ deux fois la valeur moyenne de  $\text{Ca}^{2+}$ ), puis à 3  $\mu\text{eq.l}^{-1}$  (voir Tableau 6.5.).

	N	a	b	$r^2$
Carottages	345	1,00	0,34	0,955
$\text{Ca}^{2+} < 6$	307	1,13	0,19	0,947
$\text{Ca}^{2+} < 3$	231	1,19	0,11	0,955
Col du Dôme	85	1,03	0,22	0,769
$\text{Ca}^{2+} < 6$	74	1,10	0,19	0,734
$\text{Ca}^{2+} < 3$	58	1,19	0,13	0,845

Tableau 6.5 : Nombre d'échantillons (N), coefficients de la regression linéaire

$\text{Cl} = a.\text{Na}^+ + b$ , pour les échantillonnages des carottages et du Col du Dôme en fonction des concentrations de  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ).

L'influence des apports minéraux apparaît alors car le rapport  $\text{Cl}/\text{Na}^+$  augmente progressivement pendant que la contribution terrigène diminue, pour être finalement légèrement supérieur au rapport marin (1,19 contre 1,16) pour les échantillons peu influencés par ces apports ( $\text{Ca}^{2+} < \text{Ca}^{2+}_{\text{moyen}} \approx 3 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ).

Si la chromatographie ionique est supposée mesurer seulement la partie soluble d'un élément,  $\text{Na}^+$  peut constituer une exception à cette règle (Legrand, 1987). En général, le sodium provient soit du sel de mer ( $\text{Na}^+_{\text{marin}}$ ), soit de poussières terrigènes ( $\text{Na}^+_{\text{terr}}$ ). Alors que  $\text{Na}^+_{\text{marin}}$  est soluble dans l'eau de fonte de l'échantillon,  $\text{Na}^+_{\text{terr}}$  est principalement sous forme d'aluminosilicates insolubles (De Angelis et al, 1984). Mais, le passage de l'échantillon dans le système de chromatographie ionique permet, au contact de l'éluant acide utilisé, un échange entre certains cations et les protons de cet éluant (Legrand, 1985). On peut noter ici, que cette consommation d'acidité par échange de protons avec des cations terrigènes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ) serait également possible dans l'atmosphère en présence d'une quantité suffisante de poussières minérales (argiles) (Sequeira, 1991). Il convient donc de corriger la valeur de  $\text{Na}^+$  mesurée de la contribution de  $\text{Na}^+_{\text{terr}}$  qui peut être calculée d'après la teneur en aluminium (Al), considéré comme traceur terrigène (Legrand et al, 1988).

Malheureusement, nous n'avons pas mesuré l'aluminium dans nos échantillons. Du fait de la grande diversité d'origine des poussières minérales dans la neige alpine, le rapport  $\text{Al}/\text{Ca}$  est très variable (Delmas, 1989 ; De Angelis et Gaudichet, 1991), et rend hasardeuse une estimation de Al d'après nos mesures de  $\text{Ca}^{2+}$ . Il ne nous est donc pas possible de corriger nos valeurs de sodium de cette composante terrigène, mais si l'on prend comme hypothèse que comme dans le cas des échantillons faiblement chargés en  $\text{Ca}^{2+}$  le rapport  $\text{Cl}/\text{Na}^+$  devrait être voisin de celui de l'eau de mer (voir Tableau 6.5.), il est possible d'estimer que cette composante terrigène ne représente, au plus, que 15% du sodium total.

Le problème du bon choix de l'indicateur marin se pose donc dans le cas de la précipitation alpine toujours influencée par des apports minéraux. Néanmoins, en absence de mesure d'Al permettant une correction de la composante terrigène,  $\text{Na}^+$  apparaît malgré tout comme le "moins mauvais" indicateur marin.

Le calcul du chlore en excès formé par la réaction 34 ou dû au rejets de HCl, n'est donc pas évident puisqu'il ne représente qu'une fraction mineure du chlore total. Nous avons effectué ce calcul pour les échantillons les moins influencés par les apports terrigènes ( $\text{Ca}^{2+} < \text{Ca}^{2+}_{\text{moyen}} \approx 3 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ) et la contribution du chlore en excès y serait généralement nettement inférieure à 5%. Nous considérerons donc que le chlore est complètement



d'origine marine et qu'ainsi, la contribution de HCl à l'acidité de la précipitation alpine est négligeable.

Comme le suggère l'ACP,  $K^+$  est associé à  $Na^+$  et  $Cl^-$  dans F2 (coefficients de corrélation respectifs : 0,816 et 0,777). En fait,  $K^+$  est nettement en excès vis-à-vis de sa composante marine (voir Figure 6.6.), et doit donc avoir vraisemblablement une source terrigène plutôt que marine. Nous voyons plus dans cette association statistique, une cause liée au dépôt qu'un effet de source marine commune.

#### 1.2.4. $Ca^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , composante terrigène de la neige alpine

L'ACP a regroupé dans F3  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$ . Ce facteur n'explique dans le cas de nos échantillons acides qu'un faible pourcentage ( $\approx 10\%$ ) de la variance totale. Le calcium est un composant important de la plupart des sols, et fait partie des éléments traceurs terrigènes. Le magnésium ( $Mg^{2+}$ ) est également présent avec  $Ca^{2+}$  dans F3 (coefficient de corrélation : 0,723). En effet, il est nettement en excès vis-à-vis de sa composante marine (voir Figure 6.6.), et il ne présente pas de corrélation significative avec  $Na^+$ . Les concentrations moyennes de  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  sont de l'ordre de 3 et 0,5  $\mu eq.l^{-1}$  (voir Tableau 6.1.).

L'importance des apports de poussières minérales est une des caractéristiques de la précipitation alpine (Prodi et Fea, 1978 ; Schotterer et al, 1985 ; Wagenbach et Geis, 1989 ; Delmas, 1989 ; De Angelis et Gaudichet, 1991 ; Puxbaum et al, 1991). Ces apports sont dus d'une part à une source désertique saharienne, d'autre part à une source non saharienne qui comprend aussi bien les poussières minérales locales que les poussières représentatives du bruit de fond continental européen. Les apports sahariens représentent environ 70% du dépôt total de calcium dans la neige des glaciers alpins de très haute altitude (Wagenbach et Geis, 1989 ; De Angelis et Gaudichet, 1991).

Nous évoquerons les événements sahariens et leur impact sur la chimie de la précipitation dans le prochain chapitre. Les apports minéraux dont nous parlons ici pour les échantillons acides représentent la source locale, la source continentale ou éventuellement la source saharienne si son alcalinité a été complètement neutralisée.

Ils est difficile d'après nos mesures de séparer les différentes sources contribuant à ce niveau résiduel de  $Ca^{2+}$ . Nous avons mesuré par chromatographie ionique la fraction soluble du calcium qui peut provenir tout d'abord de la dissolution des minéraux naturels

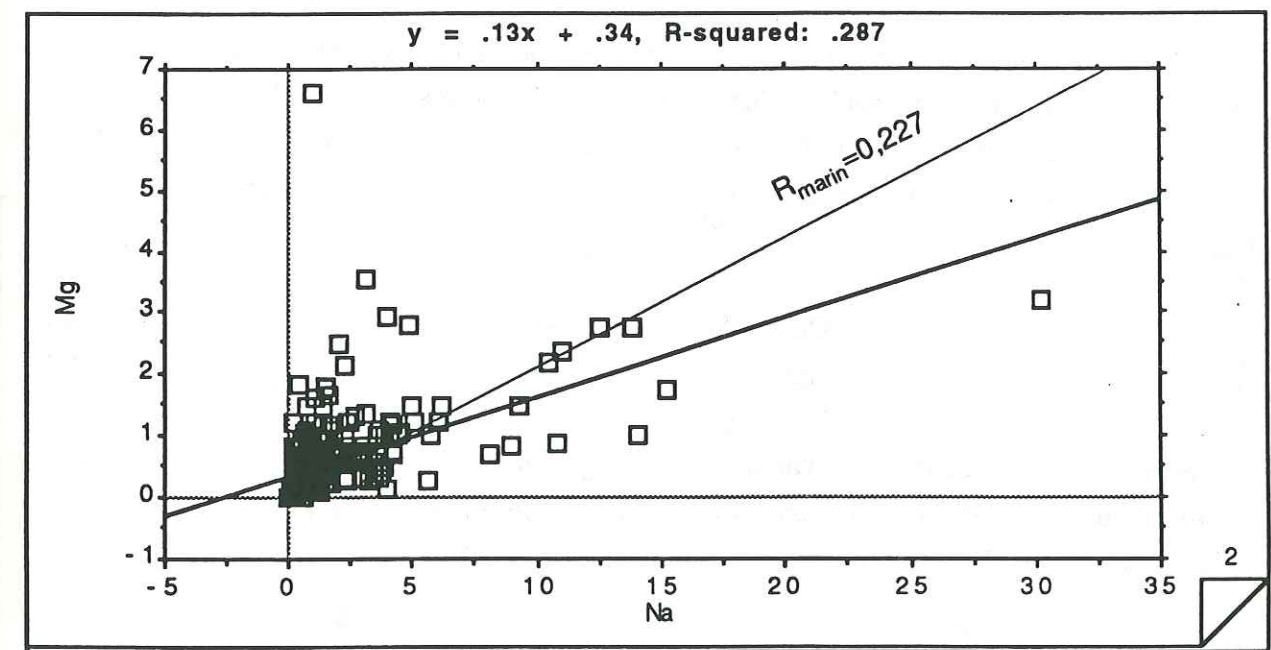
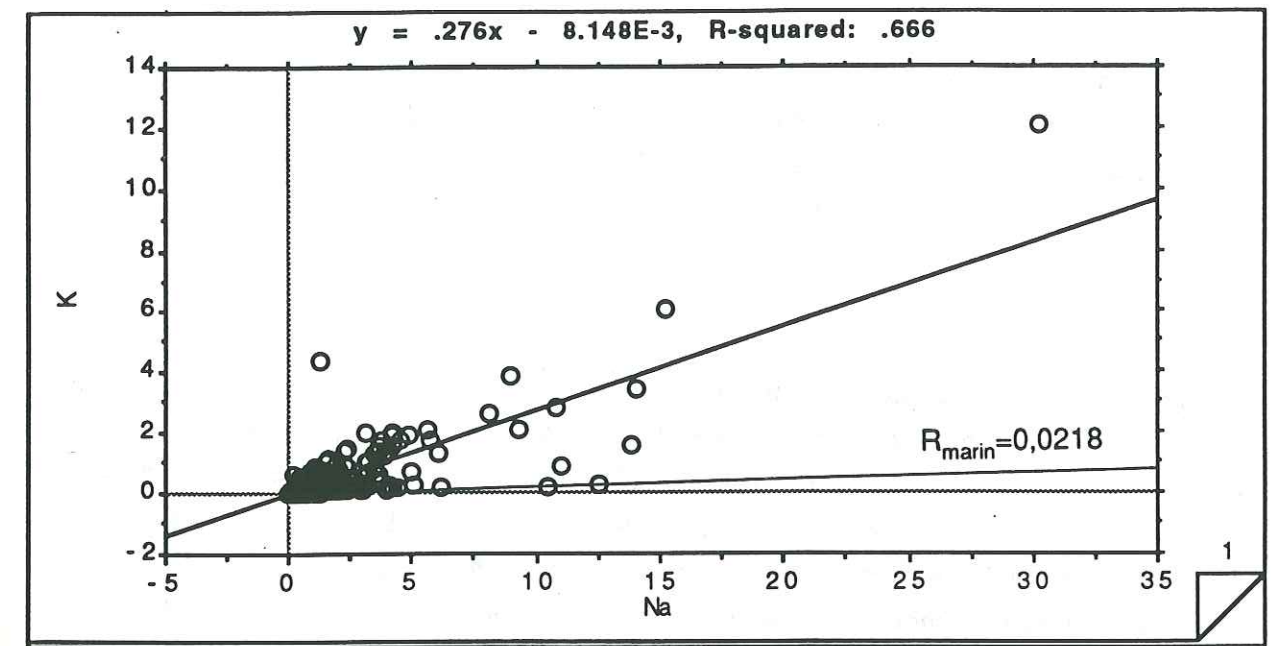


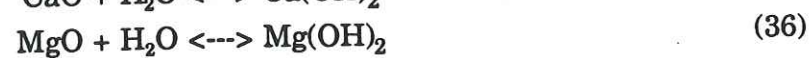
Figure 6.6 : Concentrations de  $K^+$  et  $Mg^{2+}$  en fonction de celles de  $Na^+$ , échantillons acides, ensemble des carottages, (unités :  $\mu eq.l^{-1}$ ).



tels que le carbonate de calcium ou calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), la dolomie ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) ou le gypse ( $\text{CaSO}_4$ ). L'importance des roches carbonatées ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{MgCO}_3$ ) dans les roches sédimentaires par rapport aux roches salines ou évaporites (parmi lesquelles se trouve  $\text{CaSO}_4$ ) permet de supposer qu'au niveau des Alpes Françaises, les sources potentielles de  $\text{Ca}^{2+}$  sont plutôt sous forme carbonatée que de gypse (Debelmas, 1974). De même, dans le cas des apports sahariens, il semble que la contribution de  $\text{CaCO}_3$  soit nettement supérieure à celle de  $\text{CaSO}_4$  (Bücher, 1986 ; Loye-Pilot et al, 1986).

Malgré cette contribution terrigène alcaline, la précipitation est acide ce qui implique une neutralisation complète des carbonates. Cette neutralisation peut être un phénomène atmosphérique (adsorption de composés acides gazeux à la surface des particules minérales ou dissolution dans une gouttelette nuageuse basique), ou post-dépôt (dissolution de  $\text{CaCO}_3$  par les acides minéraux lors de la fonte de l'échantillon). Certains événements sahariens montrent que les poussières minérales alcalines permettent une neutralisation atmosphérique des composés acides (voir Chapitre 7, 3.1.).

Enfin, pour expliquer le niveau de bruit de fond de cette composante terrigène de la précipitation, on ne peut exclure les sources anthropiques potentielles (cimenteries, centrales thermiques) de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  (Allan et Jonasson, 1978 ; Kumai, 1985 ; Noll et al, 1987 ; Marquardt et Ihle, 1988). Notamment, la solubilisation de la chaux ( $\text{CaO}$ ) et de  $\text{MgO}$  :



entraîne une neutralisation de l'acidité et une augmentation de pH de la précipitation (Allan et Jonasson, 1978 ; Marquardt et Ihle, 1988), de même que la présence de cendres volantes alcalines riches en calcium (Kumai, 1985).

Ainsi, qu'ils soient d'origine naturelle (principalement sous forme de  $\text{CaCO}_3$ , ou éventuellement  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) ou anthropique ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ), les apports minéraux de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  présentent toujours une capacité non négligeable de neutralisation de l'acidité atmosphérique.

### 1.3. Bilan d'acidité

L'acidité de la neige alpine est due aux acides forts  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{HNO}_3$ , produits finaux de l'oxydation atmosphérique de  $\text{SO}_2$  et des  $\text{NO}_x$  (Calvert et al, 1985). La contribution de  $\text{HCl}$  étant négligeable (voir partie 1.2.3.), on peut donc exprimer la capacité acide ( $C_{\text{Acide}}$ ) de la neige :

$$C_{\text{Acide}} = \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} \quad (37)$$

D'autre part, l'ammoniac atmosphérique  $\text{NH}_3$  ainsi que les aérosols terrigènes (assimilés à une forme  $\text{CaCO}_3$ ) représentent des bases susceptibles de jouer le rôle d'effet tampon en neutralisant l'acidité. On peut exprimer la capacité basique ( $C_{\text{Basique}}$ ) de la précipitation :

$$C_{\text{Basique}} = \text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+} \quad (38)$$

On peut donc schématiser le bilan d'acidité de la neige alpine en calculant l'acidité théorique ( $\text{H}^+_T$ ) :

$$\text{H}^+_T = C_{\text{Acide}} - C_{\text{Basique}} \quad (39)$$

et en la comparant à l'acidité mesurée (Figure 6.7.).

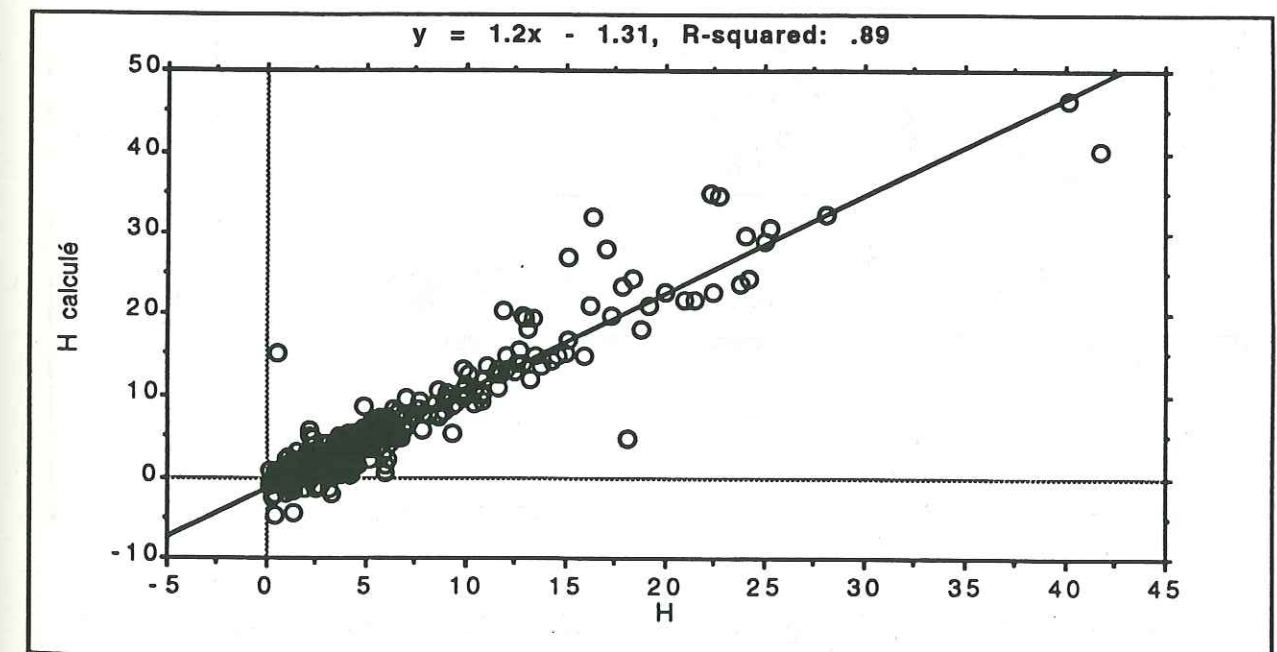


Figure 6.7 :  $\text{H}^+_{\text{calculé}}$  en fonction de  $\text{H}^+$  (mesuré), ensemble des carottages, (unités :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ).



On voit que ce schéma très simplificateur décrit en fait relativement bien l'acidité de la précipitation alpine due aux ions nitrate et sulfate, mais partiellement neutralisée par l'ammoniac et les aérosols terrigènes.

Nous exprimerons le rapport de neutralisation ( $R_{\text{neut}}$ ) de l'acidité par :

$$R_{\text{neut}} = C_{\text{Basique}} / C_{\text{Acide}} \quad (40)$$

Pour les carottages, ce rapport est d'environ 53%, que l'on peut séparer (de façon très grossière) en 16% attribuables aux poussières terrigènes et 33% à l'ammoniac (Figure 6.8.). En l'absence de ces composés basiques, l'acidité de la neige alpine serait donc deux fois plus importante.

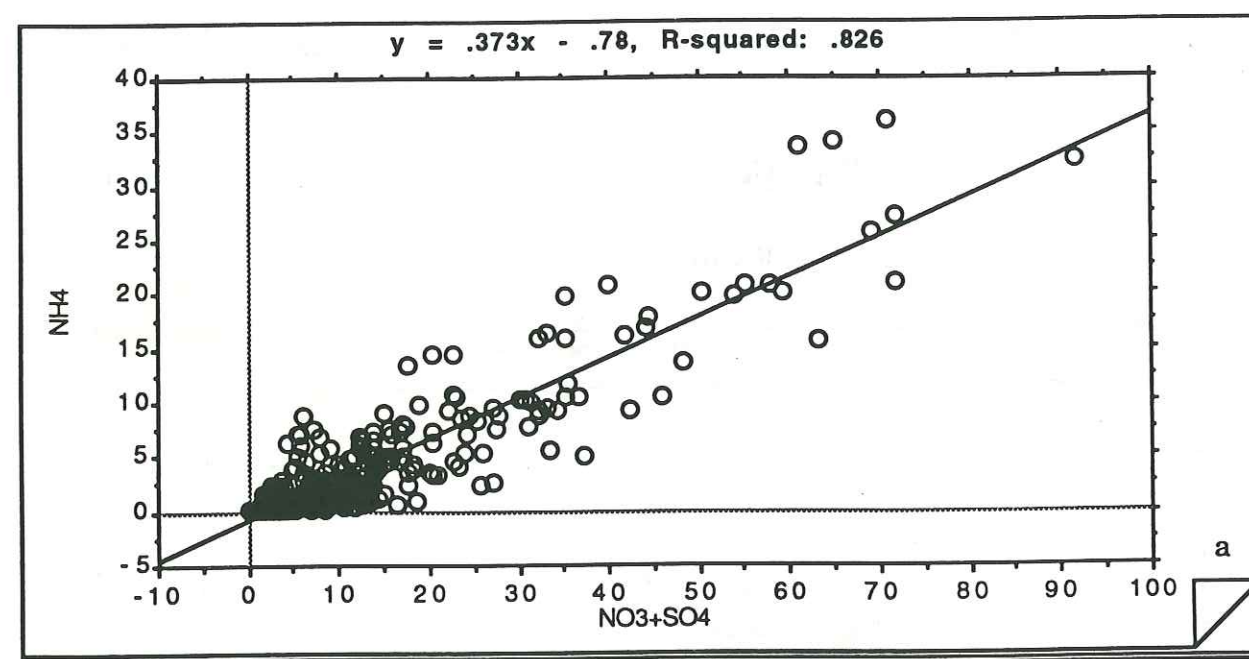


Figure 6.8 : Concentrations de  $\text{NH}_4^+$  (a) en fonction de  $C_{\text{Acide}} (\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ , ensemble des carottages, (unités :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ).

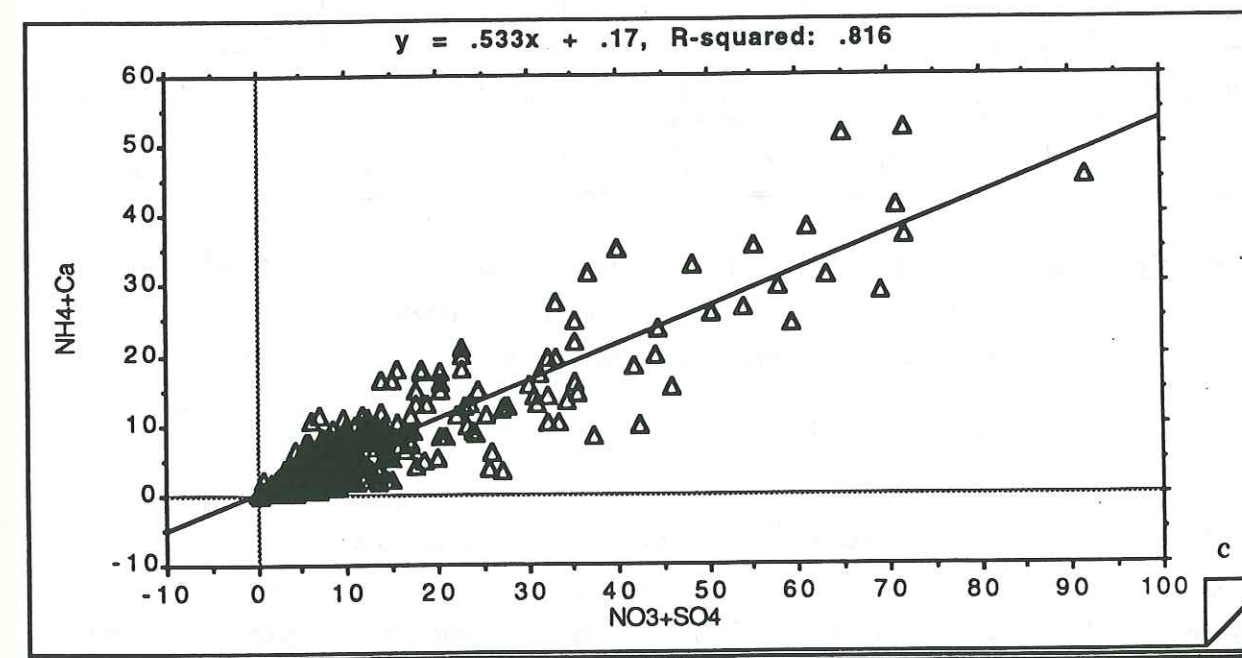
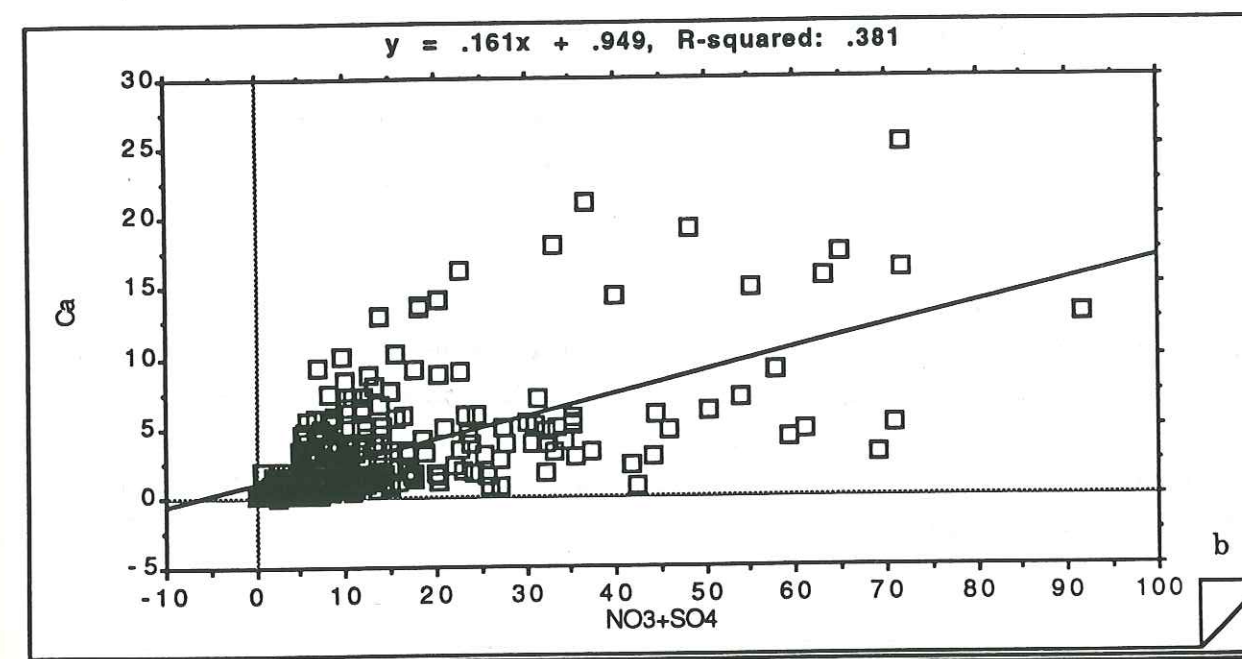


Figure 6.8 : Concentrations de  $\text{Ca}^{2+}$  (b), et de  $C_{\text{Basique}} (\text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+})$  (c), en fonction de  $C_{\text{Acide}} (\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ , ensemble des carottages, (unités :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ).



## 2. Variations saisonnières

### 2.1. Observations préliminaires

L'ensemble des carottages réalisés sur tous les glaciers (voir l'exemple de La Grave 91 dans le Chapitre 5) a révélé une augmentation très nette des concentrations (particulièrement pour  $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$  et  $SO_4^{2-}$ ) dans la neige printanière.

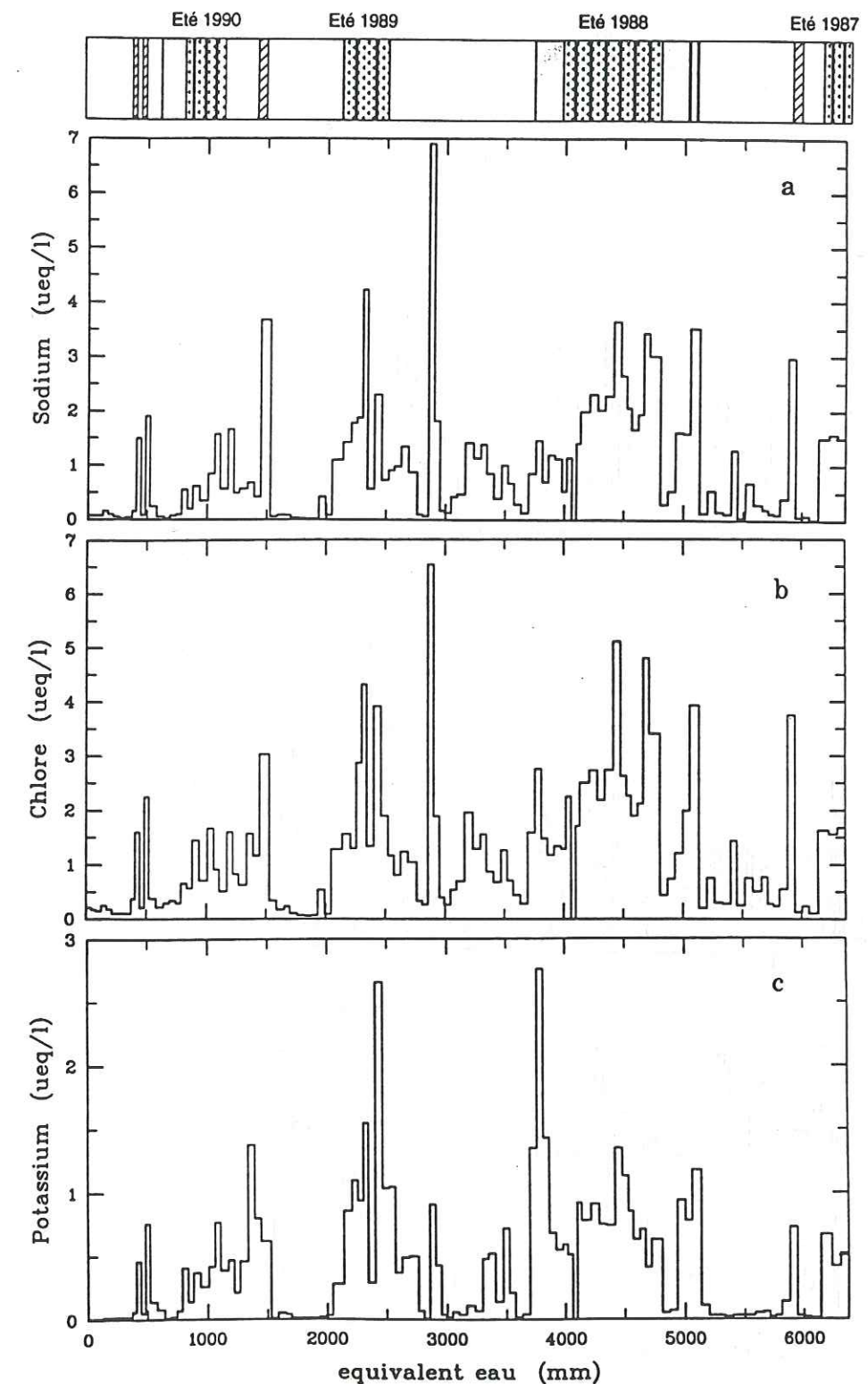
Afin d'évaluer cet effet, la campagne d'échantillonnage a été faite en deux étapes à La Grave en 1991 avec un premier prélèvement début Mars et un second courant Mai. Les concentrations moyennes sont de 2 à 4 fois plus grandes (8 fois pour  $NH_4^+$ ) pendant la période de Mars à Mai que pour le début de la période d'accumulation (avant Mars) (Tableau 6.6.). Ce phénomène est observé sur l'ensemble des sites étudiés dans ALPTRAC (Maupetit et al, 1992a,b).

	$Na^+$	$NH_4^+$	$K^+$	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$H^+$	$Cl^-$	$NO_3^-$	$SO_4^{2-}$
1	0,33	1,03	0,11	0,13	1,34	5,13	0,58	2,99	3,67
2	0,88	9,24	0,35	0,47	5,43	11,37	1,60	13,37	14,48
3	0,50	3,56	0,18	0,24	2,60	7,05	0,90	6,19	7,00

**Tableau 6.6 :** Concentrations moyennes pondérées en volume ( $\mu eq.l^{-1}$ ), La Grave 1991.  
1) Début de la période d'accumulation à début Mars 1991, 2) Début Mars à Mai 1991, 3) Toute la période d'accumulation.

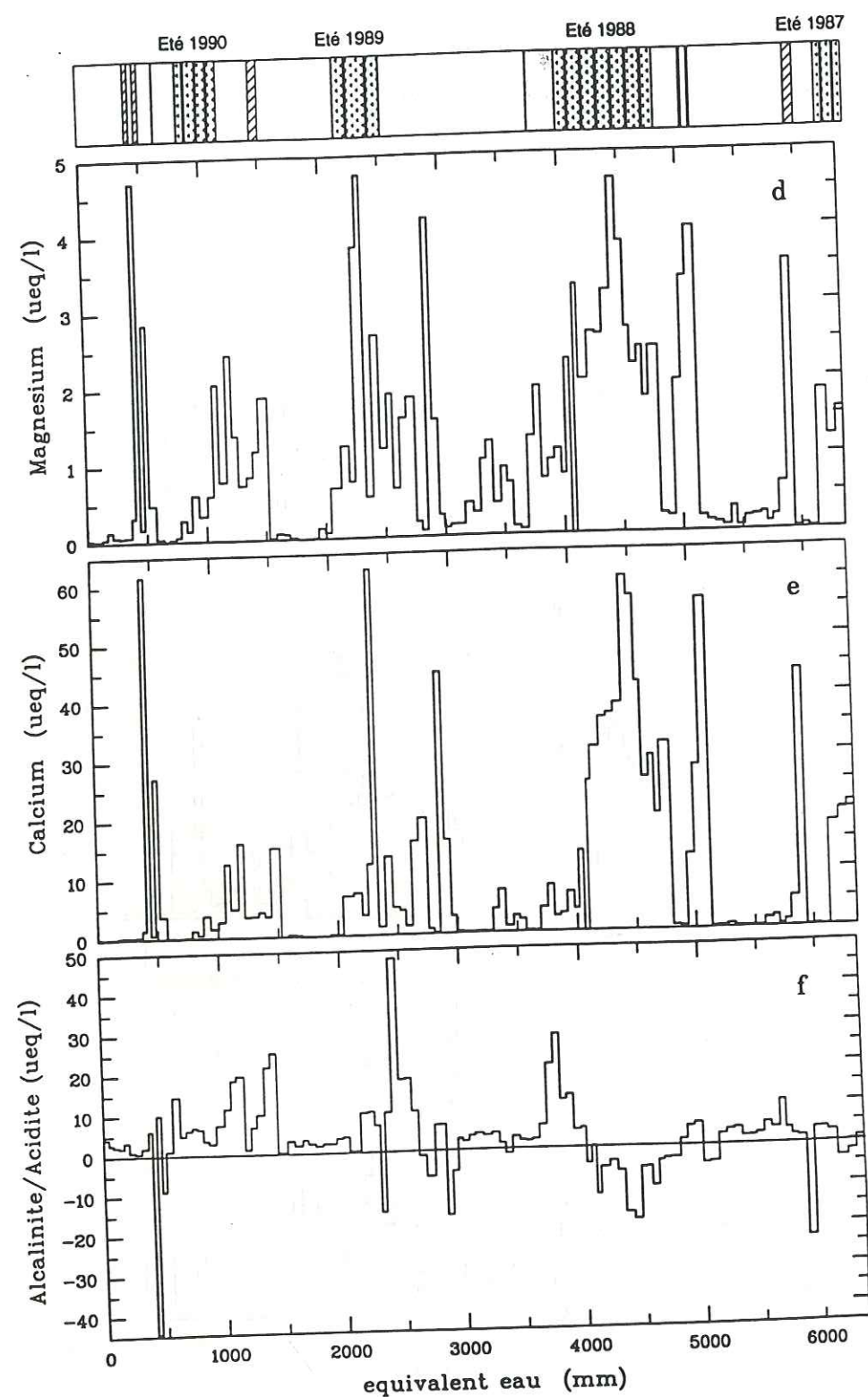
### 2.2. Etude des variations saisonnières : la carotte du Col du Dôme

Grâce à sa très haute altitude (4250 m), le Col du Dôme est un glacier froid ne subissant qu'exceptionnellement la percolation estivale. L'examen stratigraphique de la carotte de 13 mètres prélevée en Avril 1991, suggère que la neige s'y déposant toute l'année est, au moins en partie, conservée (voir Chapitre 4, 3.), et qu'ainsi ce site est favorable à l'étude des variations saisonnières de la composition chimique de la précipitation alpine.

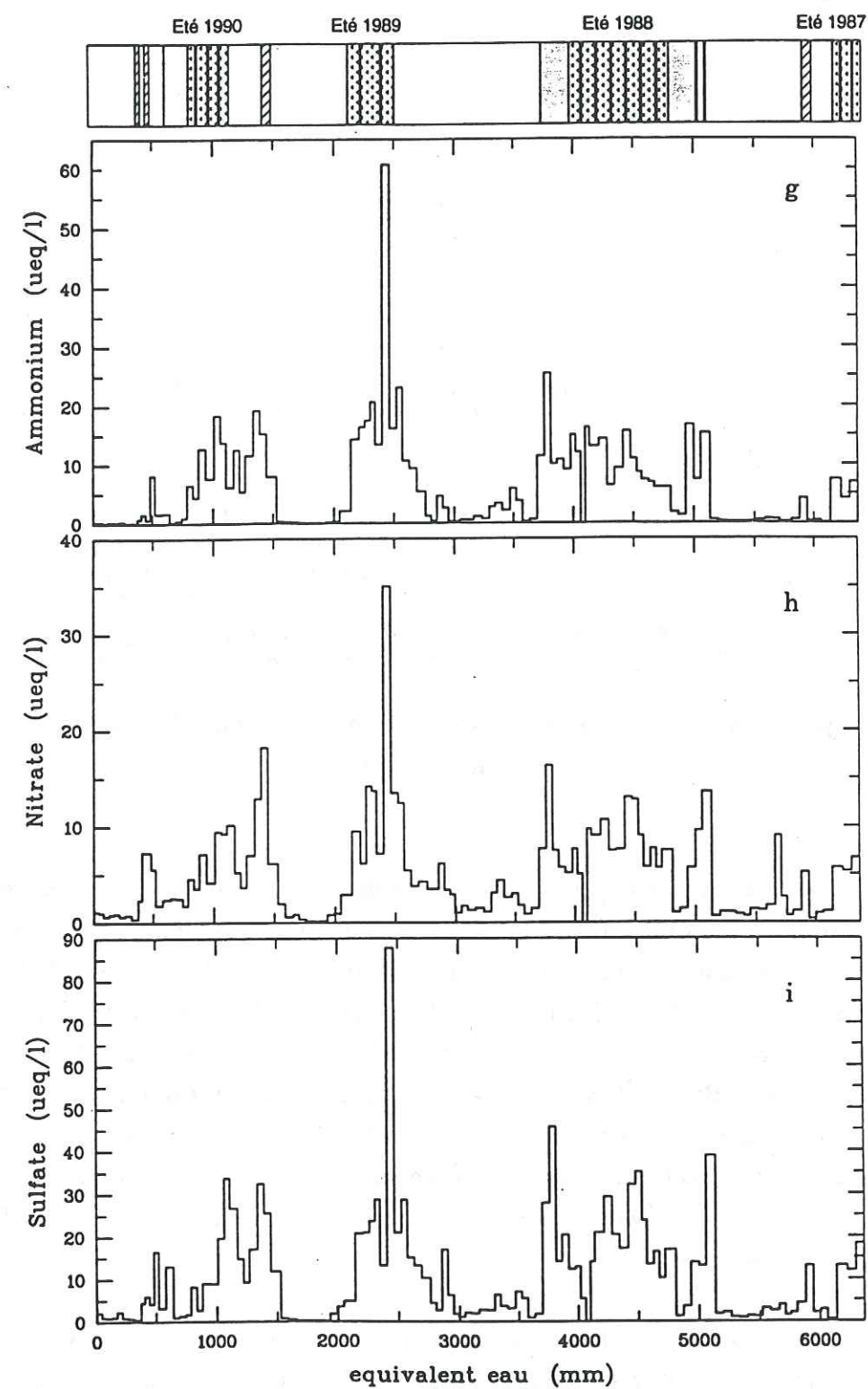


**Figure 6.9 :** Profils des concentrations de  $Na^+$  (a),  $Cl^-$  (b) et  $K^+$  (c) le long de la carotte du Col du Dôme, (unités :  $\mu eq.l^{-1}$ ).





**Figure 6.9 :** Profils des concentrations de  $Mg^{2+}$  (d),  $Ca^{2+}$  (e) et  $H^+/HCO_3^-$  (f), le long de la carotte du Col du Dôme, (unités :  $\mu eq.l^{-1}$ ).



**Figure 6.9 :** Profils des concentrations de  $NH_4^+$  (g),  $NO_3^-$  (h) et  $SO_4^{2-}$  (i), le long de la carotte du Col du Dôme, (unités :  $\mu eq.l^{-1}$ ).



Les profils de concentration des ions majeurs dans la carotte du Col du Dôme sont présentés dans la figure 6.9. a-i.

Tous les éléments analysés montrent des variations saisonnières très marquées avec des concentrations très basses pendant l'hiver, augmentant au printemps, passant par un maximum en été et diminuant à l'automne (Tableau 6.7. et Figure 6.10. a-i).

	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
H	0,35	1,02	0,11	0,24	1,07	3,58	0,52	1,70	3,02
P	1,02	9,75	0,51	1,06	5,48	8,49	1,12	6,54	13,78
E	1,06	15,99	0,74	1,19	6,80	12,41	1,56	10,41	23,20
A	0,48	5,61	0,52	0,46	1,97	7,88	0,77	4,24	9,66

Tableau 6.7 : Moyennes saisonnières pondérées en volume ( $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ) au Col du Dôme.  
(H : Hiver, P : Printemps, E : Été, A : Automne).

Le caractère saisonnier de la composition chimique de la neige du Col du Dôme est en accord avec les études à Sonnblick (3106 m) dans les Alpes Autrichiennes (Puxbaum et al, 1991) et du suivi d'aérosol à la Jungfraujoch (3450 m) et au Colle Gnifetti (4450 m) (Baltensperger et al, 1991). Par contre, il ne confirme pas les observations de Ronseaux et Delmas (1988) qui rapportent une acidité pouvant atteindre 40 à 50  $\mu\text{eq.l}^{-1}$  dans la neige d'hiver du Col de la Brenva (4350 m), pourtant très proche du Col du Dôme. Nous suggérons que la neige qui se dépose en hiver (neige froide facilement mobilisable) est érodée par le vent et ne s'accumule pas au Col de la Brenva. La neige assimilée à la période d'hiver par Ronseaux et Delmas (1988) serait alors plus vraisemblablement de la neige accumulée au printemps.

En fait, le contraste des concentrations entre neige d'hiver et neige d'été est très important. Alors qu'en hiver, la composition chimique de la neige du Col du Dôme est comparable à celle du centre du Groënland (Mayewski et al, 1990b), en été, elle se rapproche plus de celle des précipitations collectées sur des sites alpins ruraux de plus basse altitude (Puxbaum et al, 1991).

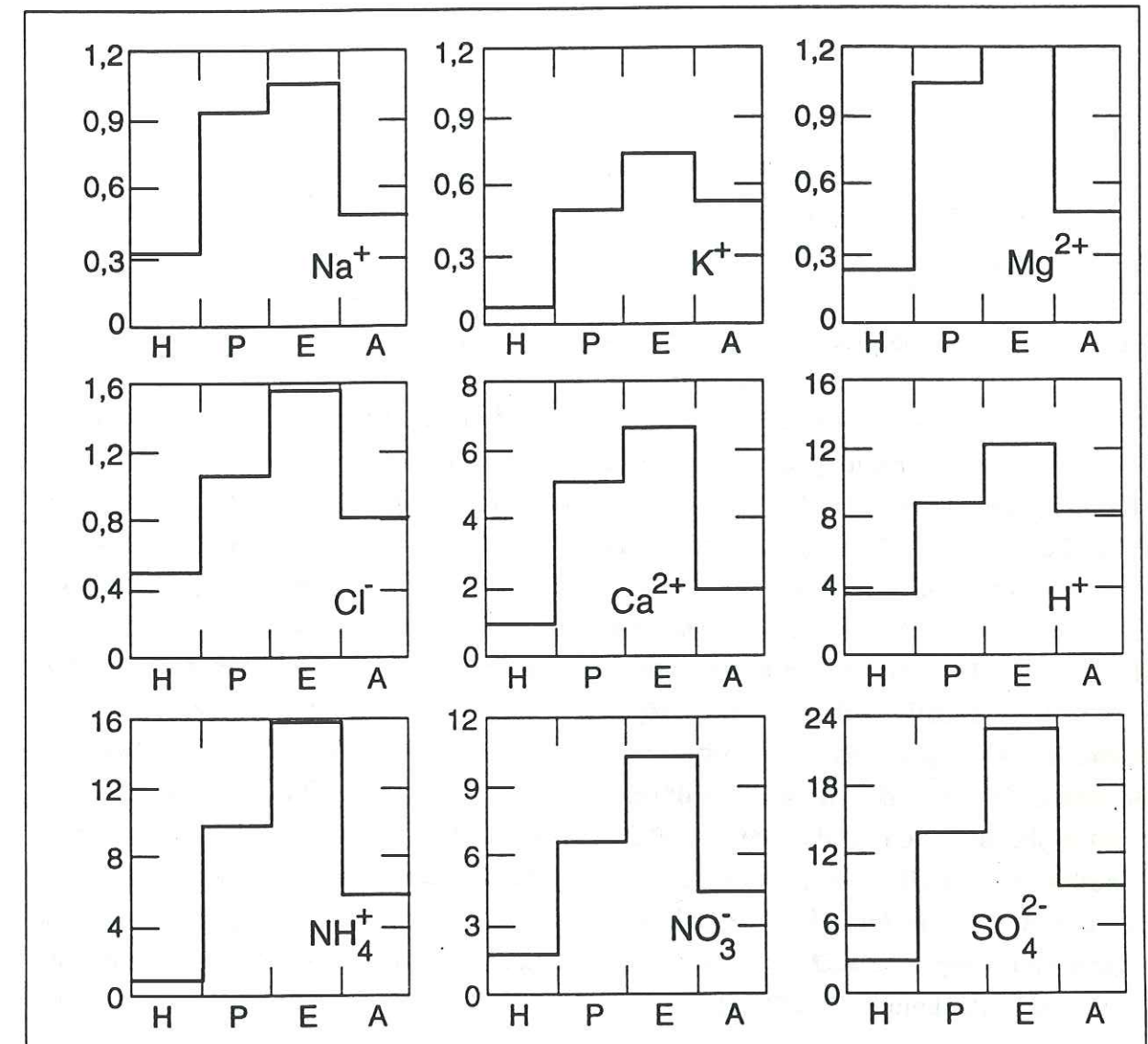


Figure 6.10 : Variations saisonnières des concentrations moyennes pondérées en volume (voir Tableau 6.6), dans la carotte du Col du Dôme, (unités :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ).



Si l'on prend le cas de  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ , on ne peut expliquer leur profil saisonnier par un seul effet de source, car les émissions de leurs précurseurs  $\text{NO}_x$  et  $\text{SO}_2$  sont maximales en hiver (Warneck, 1988).

### 2.2.1. Effet de source, effet de transport ou effet de lessivage ?

Les teneurs atmosphériques en impuretés des hautes régions alpines, et par conséquent de la neige déposée sur les glaciers, dépendent de la hauteur de la couche de mélange troposphérique vis-à-vis du glacier étudié, ainsi que de l'influence des vents locaux, c'est à dire de la possibilité de transport vertical de masses d'air depuis les basses couches troposphériques généralement polluées (Wagenbach, 1989). Ainsi, pendant l'hiver, les sites alpins de haute altitude (> 3000 m) sont généralement peu atteints par des advections de masses d'air polluées des basses régions, mais pendant les autres saisons, la couche de mélange troposphérique peut s'étendre jusqu'à des altitudes supérieures à 4500 m (Baltensperger et al, 1991 ; Puxbaum et al, 1991). Ce schéma est certainement très simplificateur face à la complexité de la micrométéorologie locale des zones alpines. Il est notamment très difficile de savoir à quelle échelle peut se faire un tel mélange de masses d'air, ou de savoir à quel moment ces advections deviennent significatives. Néanmoins, il semble que l'on puisse séparer une année en deux grandes périodes : l'hiver (Novembre à Mars) pendant lequel les hautes régions alpines sont isolées des basses couches troposphériques polluées, et l'été (d'Avril à Octobre), durant lequel les advections de masses d'air sont fréquentes, voire durant lequel la couche de mélange peut s'étendre jusqu'à plus de 4000 m d'altitude (Baltensperger et al, 1991 ; Puxbaum et al, 1991). Ainsi, pendant l'hiver l'aérosol des zones alpines d'altitude est caractéristique des conditions de bruit de fond au niveau de l'Europe, alors que pendant la période printemps/été/automne, il sera plutôt représentatif des conditions régionales (Wagenbach, 1989 ; Baltensperger et al, 1991 ; Puxbaum et al, 1991).

Si cet effet de transport vertical de masses d'air affecte significativement la nature chimique de la précipitation alpine en été, il ne semble pas que ce soit le seul facteur qui agisse. Par exemple, pour la composante marine ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ), on ne s'attend ni à un effet de source (la production d'embruns marins étant maximale en hiver), ni à un effet d'augmentation du transport local ou régional, la source océanique étant toujours à la même distance (quelques centaines de kilomètres) du massif du Mont Blanc. Pourtant, les concentrations moyennes de ces éléments d'origine marine sont environ 3 fois plus grandes en été qu'en hiver (Tableau 6.7.). Nous voyons plutôt ici un phénomène d'ordre

météorologique. En effet, si les chutes de neige sur le massif alpin sont généralement provoquées par le passage de systèmes frontaux, en été, il s'agit plus souvent d'orages de type convectif. Dans ce cas, il ne se produit pas de lessivage de la masse d'air avant son arrivée sur les Alpes.

Ainsi, à l'effet d'augmentation du transport vertical depuis les basses couches troposphériques, vient s'ajouter un effet de diminution du lessivage de la masse d'air avant son arrivée sur les massifs alpins. Ces deux facteurs agissent dans la même direction pour expliquer ce caractère saisonnier de la précipitation alpine.

Ces deux effets conjugués expliquent que pour la composante terrigène ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ) (poussières d'origine locale ou poussières minérales mobilisables du fait de l'activité humaine), et pour les anions  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  (sources anthropiques autres que chauffage urbain), les concentrations d'été sont en moyenne de 6 à 8 fois plus élevées que celles d'hiver.

Enfin, c'est  $\text{NH}_4^+$  qui présente le plus grand contraste entre été et hiver (rapport entre concentrations moyennes  $\approx 16$ ) car les émissions de  $\text{NH}_3$  sont maximales au printemps et en été, principalement du fait des activités agricoles (utilisation d'engrais) (Buijsman et al, 1987 ; ApSimon et al, 1987), mais également des émissions naturelles par les sols dépendantes de la température (Warneck, 1988). On peut supposer qu'en été, le pourcentage des sources naturelles par rapport aux sources anthropiques est supérieur à sa valeur annuelle de 28 % (Warneck, 1988), et que les émissions par les sols contribuent alors significativement au budget troposphérique de  $\text{NH}_3$ . Ainsi, la capacité de neutralisation de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  par  $\text{NH}_3$  (exprimée par le rapport  $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ ) est plus grande en été (0,70) qu'en hiver (0,33), ce qui explique que l'acidité libre mesurée de la neige d'été du Col du Dôme n'est que 3,5 fois plus forte qu'en hiver. L'ammonium apparaît donc comme l'élément ayant les variations saisonnières les plus marquées et peut donc être considéré comme un bon indicateur saisonnier pour la neige alpine.

### 2.2.2. Variations saisonnières des espèces contribuant au bilan d'acidité

Nous avons déjà évoqué les importantes variations saisonnières des concentrations de chacun de ces éléments, par contre, l'amplitude de ces variations n'est pas la même pour tous, ce qui entraîne des variations du rapport de neutralisation ( $R_{\text{neut}}$ ) (Figure 6.11.).



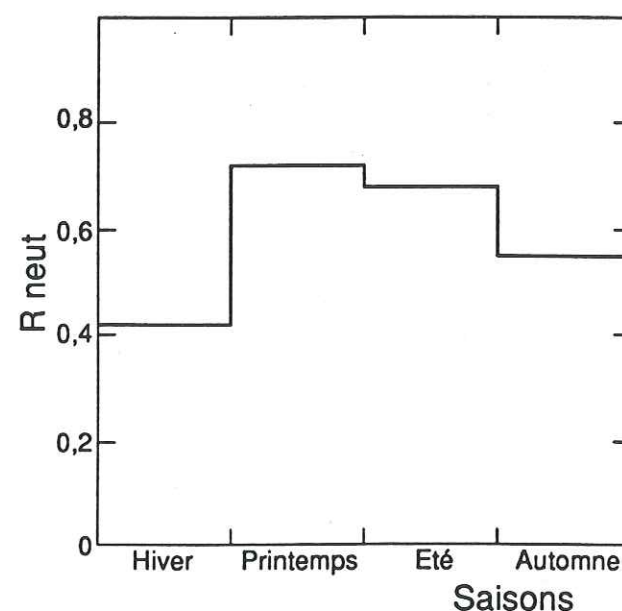


Figure 6.11 : Variations saisonnières de  $R_{neut}$  au Col du Dôme.

Ainsi, si la proportion d'acidité neutralisée en hiver est de l'ordre de 40%, elle devient d'environ 70% au printemps et en été, principalement du fait des importantes émissions de  $\text{NH}_3$  liées à l'activité agricole à cette époque (Buijsman et al, 1987 ; ApSimon et al, 1987). Ce rapport  $R_{neut}$  est ici calculé pour les échantillons acides, mais il est supérieur à 1 dans le cas des événements alcalins (importance de  $\text{CaCO}_3$ ). On peut d'ailleurs noter le cas de l'été 1988 où les apports massifs de poussières terrigènes ont neutralisé complètement l'acidité (voir Figure 6.9.).

Enfin, nous avons étudié les variations saisonnières des rapports  $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  (Tableau 6.8. et Figure 6.12.). Le rapport  $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$  qui exprime la capacité de neutralisation de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  par  $\text{NH}_3$  varie de 40% en hiver à 60 % en été en passant par un maximum de 70% au printemps. Ces variations s'expliquent toujours par les émissions de  $\text{NH}_3$  (Buijsman et al, 1987 ; ApSimon et al, 1987). On peut remarquer que ce rapport  $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$  est très voisin de  $R_{neut}$ , ce qui souligne l'importance de ce phénomène de neutralisation de l'acidité sulfurique sur l'acidité libre mesurée.

Les variations du rapport  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  dans les précipitations, et dans la neige en particulier ont souvent été interprétées comme un indice de vieillissement de la masse d'air qui génère cette précipitation (par ex : Davies et al, 1988 ; Davies et al, 1992). Ces

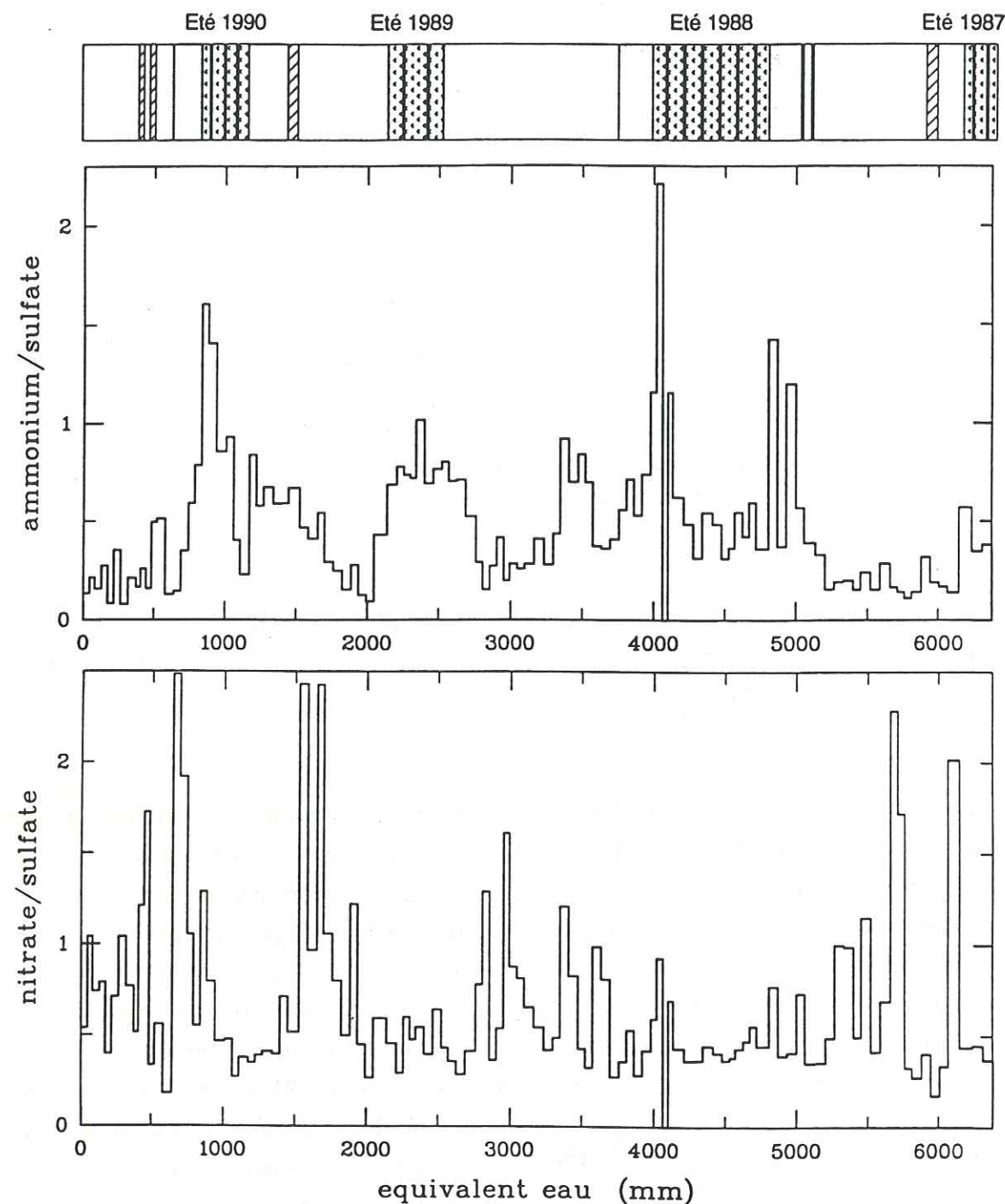
	$\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$			$\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$		
	a	b	$r^2$	a	b	$r^2$
H	0,39	-0,17	0,803	0,26	0,98	0,376
P	0,69	0,19	0,864	0,45	0,44	0,801
E	0,62	1,88	0,843	0,36	2,03	0,899
A	0,57	0,13	0,976	0,33	1,15	0,936

Tableau 6.8 : Paramètres de la regression linéaire  $\text{NH}_4^+ = a.\text{SO}_4^{2-} + b$  (ou  $\text{NO}_3^- = a.\text{SO}_4^{2-} + b$ ), au Col du Dôme en fonction de la saison. (H : Hiver, P : Printemps, E : Été, A : Automne).

observations sont basées sur le fait que dans l'atmosphère,  $\text{HNO}_3$  est formé plus vite que  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , et qu'ainsi,  $\text{HNO}_3$  serait moins susceptible d'être transporté à longue distance que  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Rodhe et al, 1981).

Les valeurs de ce rapport  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  généralement très basses quelque soit la saison dans la neige du Col du Dôme (Tableau 6.8.) indiqueraient ainsi que les masses d'air provoquant des précipitations sur ce site sont "âgées", reflétant un transport longue distance depuis les sources anthropiques. Par contre, ce rapport peut ponctuellement avoir des valeurs supérieures à 2 (Figure 6.12.) témoignant alors d'une source plus régionale que globale. Il faudrait pouvoir dater ces événements particuliers et étudier les situations météorologiques qui y correspondent pour confirmer une telle hypothèse. On peut également remarquer que pour les deux dernières années (1991 et 1990), certains de ces événements se produisent vraisemblablement au mois de Mars (proximité des événements sahariens de Mars 1990 et Mars 1991) et seraient représentatifs du maximum de printemps observé à Sonnblick (Puxbaum et al, 1991) en phase avec le maximum de photo-oxydants dans l'hémisphère nord (Penkett et Brice, 1986). Cette augmentation du rapport  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  traduit ainsi une plus grande disponibilité de  $\text{HNO}_3$  au printemps (Puxbaum et al, 1991).





**Figure 6.12 :** Variations saisonnières des rapports  $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  le long de la carotte du Col du Dôme.

### 3. Support météorologique

Afin d'évaluer l'impact de l'origine et du trajet des masses d'air sur la composition chimique de la neige déposée sur les glaciers alpins, nous avons utilisé des trajectographies de masses d'air. L'échantillonnage réalisé à La Grave pendant deux saisons après chacune des principales chutes de neige permet une datation de ces précipitations. Il peut y avoir une incertitude sur cette datation car l'échantillonnage est réalisé sur le haut du glacier de la Girose dans une zone non accessible par les remontées mécaniques, et des relevés de hauteur de neige tombée n'y sont pas faits régulièrement par un observateur. Néanmoins, les observations stratigraphiques réalisées lors du prélèvement, les renseignements fournis par le personnel de la station de La Grave ainsi qu'un suivi quotidien des bulletins météorologiques permettent la datation de ces chutes de neige avec une certaine confiance. Nous avons ainsi sélectionné 14 échantillons comptant parmi les événements les plus acides collectés pendant les deux hivers 1989/90 et 1990/91 pour identifier les régions-source des précipitations les plus polluées.

#### 3.1. Les trajectographies de masses d'air

En 1990, des trajectographies à 4 jours nous ont été fournies par la Météorologie Nationale au niveau barométrique de 700 hPa. Elles comprennent également une information sur l'intensité des précipitations pendant leur trajet.

Dans le cadre des collaborations au sein du projet ALPTRAC, des trajectographies à 3 jours ont été réalisées en Mars 1990 et de Janvier à Mai 1991, par l'Institut de Météorologie et de Géophysique de l'Université de Vienne en Autriche (Dr. P. Seibert et Dr. H. Kolb). Ces trajectographies ont été établies pour les 3 niveaux 850, 700 et 500 hPa.

On peut noter ici, que les deux trajectographies établies séparément par la Météorologie Nationale et l'Institut de Météorologie de Vienne pour une même date en Mars 1990 étaient rigoureusement identiques.

Il ne faut pas considérer ces trajectographies comme un outils de description absolu, car elles sont établies par calcul, donc avec une incertitude inhérente à ce calcul, surtout dans le cas de situations météorologiques particulières. La plupart des cas que nous présentons ici, correspondent à des systèmes frontaux assez actifs, et l'on a souvent obtenu pour ces situations des trajectographies semblables pour les 3 niveaux 850, 700, et 500 hPa.



Enfin, dans ce genre de discussion, s'il est toujours tentant de désigner une région au dessus de laquelle est passée une masse d'air comme "responsable" de la pollution observée dans la précipitation, il ne faut pourtant pas oublier que cette responsabilité dépend principalement de la diffusion verticale des polluants, émis principalement au niveau du sol dans la couche de mélange, vers la troposphère libre. Ce transport vertical n'est lui, pas facilement identifiable. Par contre, il est favorisé lors du passage d'un système frontal qui peut entraîner un mélange des basses couches avec la troposphère libre, ainsi que par les nuages (Whelpdale et Moody, 1990). Il a été montré que l'arrivée d'un front sur la chaîne pyrénéenne pouvait perturber significativement l'atmosphère de bruit de fond qui règne généralement à l'altitude de 3000 m par l'advection de l'air pollué des régions industrielles espagnoles (Nedelec, 1991).

	Date	H <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub>
Espagne	9/4/90	26,50	4,45	9,45	18,75	0,50
"	12/1/91	19,15	1,65	8,60	12,50	0,70
"	10/2/91	13,05	2,30	8,35	5,55	1,50
"	22/3/91	9,05	14,80	7,75	13,60	0,57
Italie	28/3/90	24,70	4,85	25,30	9,80	2,60
"	27/4/91	13,70	6,05	24,60	9,55	2,60
A.-E.C.	23/4/90	22,10	6,60	11,45	13,85	0,83
"	30/5/90	41,75	25,80	10,75	58,45	0,18
"	7/2/91	11,55	0,85	2,85	8,95	0,32
"	29/5/91	40,15	32,40	28,90	62,90	0,46
France	16/2/91	4,90	1,00	2,25	2,50	0,90
"	3/3/91	14,90	1,00	9,00	3,15	2,85
"	4/4/91	27,30	31,15	18,40	34,40	0,53
"	5/4/91	31,70	44,20	37,05	59,90	0,62

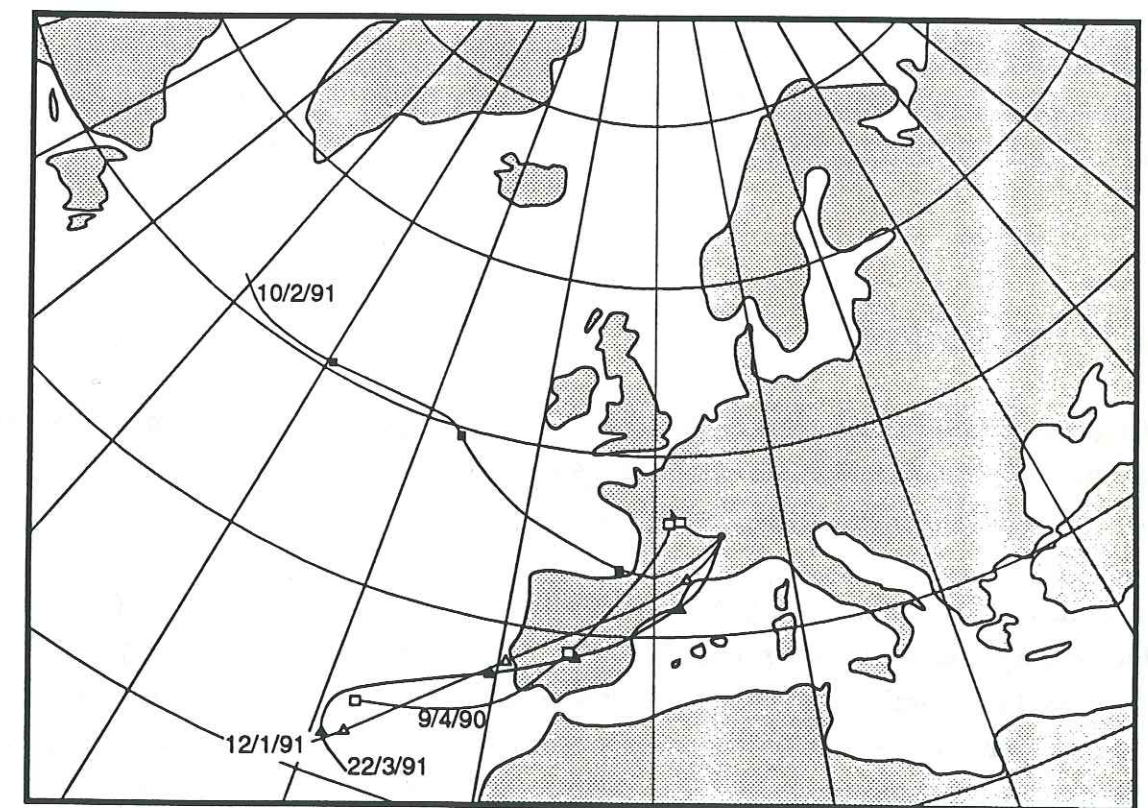
**Tableau 6.9 :** Régions-source (A.-E.C. : Allemagne-Europe Centrale), Dates et concentrations ( $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ) des principales chutes de neige acides.

### 3.2. Origine des précipitations les plus acides

Pour les 14 échantillons sélectionnés, nous avons utilisé la trajectographie au niveau 700 hPa, qui correspond le mieux à l'altitude du glacier de la Girose. A partir de ces trajectoires, nous avons divisé ces 14 événements en 4 groupes intitulés : Espagne, Nord-Italie, Allemagne-Europe centrale et France (Figure 6.13. a-d). Un aperçu de la composition chimique de ces 14 échantillons est donné dans le tableau 6.9..

#### 3.2.1. L'Espagne

Les trajectographies décrites ici (Figure 6.13. a) sont généralement associées à l'arrivée d'une dépression par l'ouest, et dont le centre est situé dans l'Atlantique à la hauteur de la France ou de l'Espagne.



**Figure 6.13 a :** Trajectographies de masses d'air associées au secteur "Espagne".



Le nord de l'Espagne comprend plusieurs zones fortement industrialisées comme le Pays Basque (Casado et al, 1989) et la Catalogne. Cette région a déjà été identifiée comme une des régions-source de l'acidité de la neige alpine lors du passage très lent d'une perturbation (Delmas, 1989).

Nous présentons ici un cas "mixte" de transport au dessus de l'Espagne puis de la France (9/4/90), deux cas pour lesquels les masses d'air sont transportées rapidement au dessus de l'Espagne (12/1/91 et 22/3/91) et un cas un peu plus particulier (10/2/91), où la masse d'air traverse très rapidement ( $\approx 3$  jours) l'Océan Atlantique pour venir enfin longer les côtes basques. On ne peut complètement exclure un transport transatlantique depuis la zone de l'Atlantique-Nord qui est significativement perturbée par les émissions de  $\text{SO}_2$  et  $\text{NO}_x$  nord-américaines (Whelpdale et al, 1988 ; Galloway, 1990). Si la plupart de ces polluants sont lessivés pendant le transport, ils pourraient parfois atteindre les côtes européennes (particulièrement en hiver) dans certaines conditions de transport très rapide via la troposphère libre (Whelpdale et Moody, 1990).

Pour ces 4 événements, les rapports  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  sont assez faibles (Tableau 6.9.) suggérant soit un lessivage plus efficace de  $\text{HNO}_3$  pendant le transport, soit des émissions de  $\text{SO}_2$  supérieures à celles des  $\text{NO}_x$ , mais limitant a priori, l'hypothèse de l'influence d'une source locale ou régionale.

### 3.2.2. Le Nord de l'Italie

Les deux trajectoires associées à cette région (Figure 6.13. b) sont typiquement dues au creusement d'une dépression très active dans le Golfe de Gênes entraînant des arrivées d'est ou de sud-est sur les Alpes Françaises.

On obtient dans ce cas des précipitations relativement acides (Tableau 6.9.) mais surtout caractérisées par un rapport  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  élevé ( $\approx 2,6$ ). Ce rapport permet de supposer de la proximité des sources d'émission de polluants par une advection pendant le passage frontal depuis les basses couches troposphériques des régions industrialisées de l'Italie du nord (Lübker et De Tilly, 1989) vers les hautes régions alpines.

L'importance de ce rapport permet également d'écarter l'hypothèse d'une contribution volcanique de l'Etna dont les émissions de  $\text{SO}_2$  sont pourtant importantes (Jaeschke et al, 1982).



Figure 6.13 b : Trajectographies de masses d'air associées au secteur "Italie".

### 3.2.3. L'Allemagne et l'Europe centrale

Les cas présentés ici (Figure 6.13. c) soulignent tous l'influence des principales régions industrielles de l'Europe de l'ouest : Rhur et est de la France, Rijnmond au Pays-Bas (Lübker et De Tilly, 1989) ainsi que de l'Europe centrale (événement du 7/2/91) (Möller, 1984 ; Pacyna et al, 1991), mais aussi quelques situations météorologiques particulières.

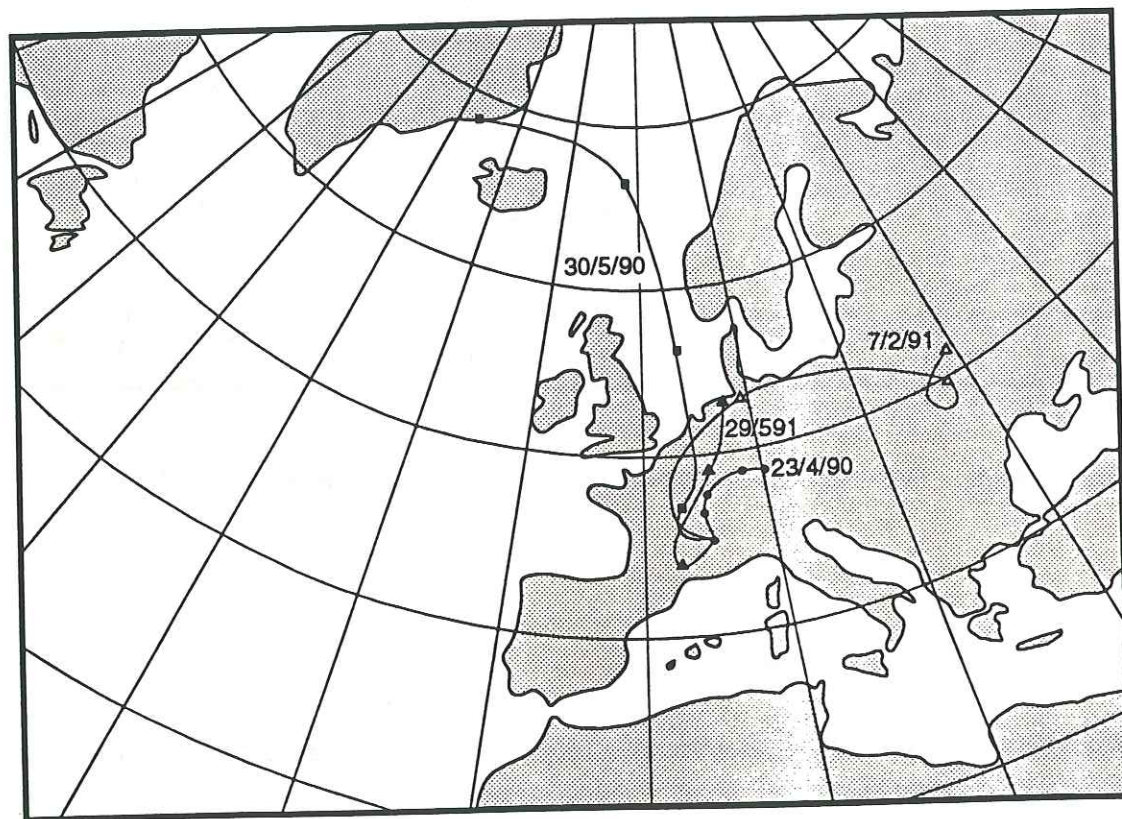
L'événement du 23/4/90 est caractéristique d'une masse d'air "stagnante" au dessus des régions du sud de l'Allemagne et de l'est de la France et susceptible de se charger ainsi de polluants.

La chute de neige du 30/5/90 est originaire de l'Arctique (côte est du Groënland) et arrive sur les Alpes via les Pays-Bas, l'Allemagne et l'est de la France, la masse d'air étant vraisemblablement "repoussée" au nord par l'anticyclone des Açores. Mais pendant les 4 jours de ce transport, les précipitations ont été très faibles ( $< 0,1$  mm/h) limitant



ainsi le lessivage de la masse d'air avant son arrivée sur le massif alpin.

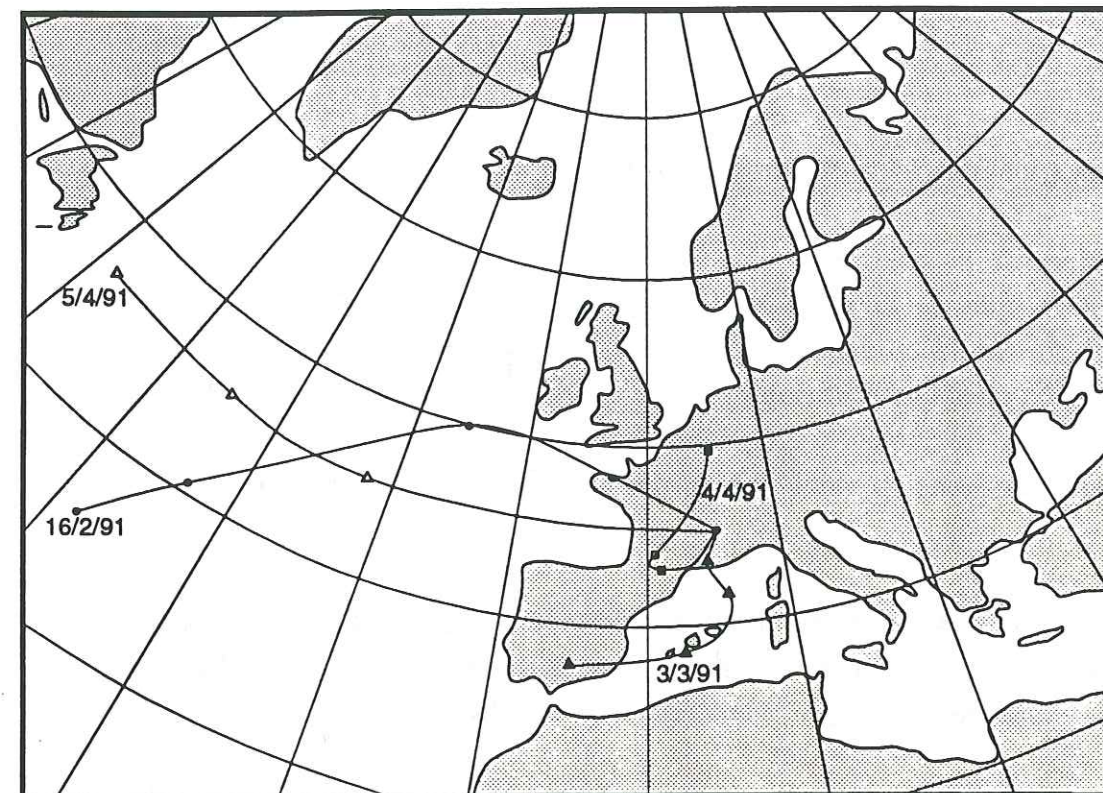
Enfin, le cas du 29/5/91 représente une chute de neige due à un orage convectif, avec probablement peu de lessivage avant la précipitation, et une advection d'air depuis la basse troposphère (concentrations élevées de  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NO}_3^-$ ).



*Figure 6.13 c : Trajectographies des masses d'air associées au secteur "Allemagne-Europe Centrale".*

### 3.2.4. La France

Nous ne laisserons pas à nos voisins européens le privilège de la pollution en évoquant ici les trajectographies purement françaises.



*Figure 6.13 d : Trajectographies de masses d'air associées au secteur "France".*

L'évènement du 16/2/91 correspond à une arrivée rapide d'un flux d'ouest via la Bretagne. La France est traversée en une journée et la précipitation est peu concentrée représentant les conditions de bruit de fond au dessus de l'Atlantique (de nouveau, éventuellement influencées par les émissions de l'Amérique du Nord ?), ou du fait d'un important lessivage avant l'arrivée sur les Alpes.

Le cas du 3/3/91 montre une masse d'air originaire de Méditerranée et arrivant lentement depuis la région industrialisée de Marseille (Lübker et De Tilly, 1989). Le rapport  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  élevé (2,85) permet de supposer un transport vertical depuis la couche de mélange de la zone côtière ou de la vallée du Rhône.



Les deux évènements d'Avril 1991 nous montrent un changement de situation météorologique assez rapide, avec tout d'abord des masses d'air se déplaçant lentement au dessus de la France (4/4/91), puis un passage à un courant d'ouest depuis l'Atlantique nord mais qui "s'arrête" avant les Alpes avec un déplacement très lent le dernier jour (5/4/91) au dessus de la région lyonnaise. Pour ces évènements, les concentrations assez importantes de  $\text{NH}_4^+$  (Tableau 6.9.) suggèrent un transport vertical.

#### 4. Variations spatiales et temporelles au niveau des Alpes Françaises

L'un des objectifs de ce travail était d'étudier les variations géographiques de la composition chimique de la neige accumulée sur les glaciers au niveau des Alpes Françaises, et par extension dans le programme ALPTRAC, au niveau de tout l'arc alpin (voir Chapitre 10), ainsi que la variabilité interannuelle sur chacun des sites. Nous avons ainsi choisi 4 sites de prélèvements dans chacun des principaux massifs des Alpes Françaises, et nous avons pu mener à bien nos prélèvements pendant trois saisons.

Nous discuterons ici principalement des charges ioniques, c'est à dire du flux ou de la quantité déposée d'un élément donné pendant la période d'accumulation. Les charges ioniques (C.I) exprimées en  $\text{meq.m}^{-2}$  sont calculées d'après la formule :

$$\text{C.I(X)} = \sum_i \text{C}_i(\text{X}).\text{E}_i \quad (41)$$

où  $\text{C}_i(\text{X})$  représente la concentration ( $\text{meq.l}^{-1}$ ) de l'élément X dans l'échantillon i, et  $\text{E}_i$ , l'équivalent en eau (mm) de l'échantillon i.

Les charges ioniques pour chacun des sites et pendant les 3 années couvertes par cette étude sont présentées dans le tableau 6.10..

Les accumulations sur chacun des sites (Tableau 4.1.) ainsi que les concentrations moyennes (Tableau 6.1.) étant relativement homogènes, on obtient également des charges ioniques homogènes. Les charges ioniques les plus variables d'une année sur l'autre sur un même site (parfois jusqu'à un facteur 3), sont celles des éléments d'origine marine ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) ou terrigène ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) du fait du caractère très sporadique de ces apports. Nous nous intéresserons plus aux espèces contribuant directement à l'acidité de la neige :  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  (Figure 6.14.).

	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{H}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$
LG 89	2,61	5,97	0,47	1,44	14,02	4,01	3,01	5,30	14,29	5,66
LG 90	7,61	9,74	2,44	1,57	11,43	7,57	8,63	7,40	16,78	2,61
LG 91	2,55	8,00	0,65	1,53	23,56	9,54	2,72	9,88	20,46	14,36
AH 89	4,84	11,77	1,40	1,80	14,05	3,76	5,35	6,69	19,15	4,54
AH 90	5,15	4,54	0,77	1,55	9,60	6,15	5,69	4,11	10,36	2,72
AH 91	2,60	3,66	0,66	0,72	7,72	6,73	2,55	4,63	10,85	3,20
T 89	2,92	5,41	0,75	1,04	5,83	5,14	3,17	5,60	10,82	0,46
T 90	2,82	3,73	1,08	1,10	15,00	5,80	3,01	4,82	10,05	6,31
T 91	1,15	5,96	0,39	1,37	8,40	7,52	1,83	9,03	11,82	1,96
C 89	2,66	8,33	0,79	1,51	7,79	8,44	3,59	9,75	15,90	0,03
C 90	4,20	13,58	1,00	2,13	11,01	15,76	4,68	13,33	27,23	0,28
C 91	1,07	7,94	0,49	0,74	6,68	12,85	1,99	11,62	15,99	0,49

Tableau 6.10 : Charges ioniques ( $\text{meq.m}^{-2}$ ) à la fin de la période d'accumulation.  
(LG : La Grave, AH : Alpe d'Huez, T : Tignes, C : Chamonix).



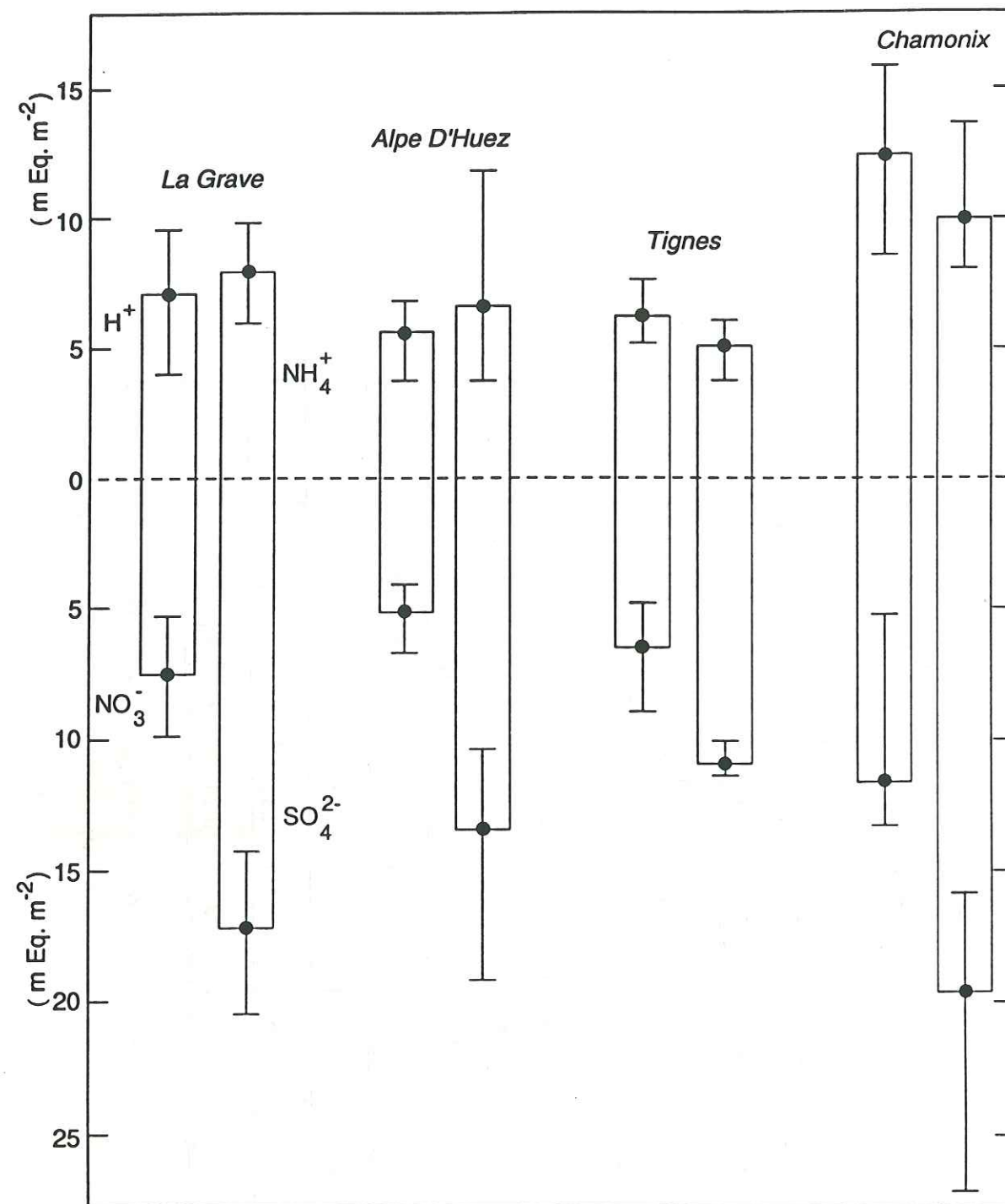


Figure 6.14 : Somme de dépôts de  $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$  et  $SO_4^{2-}$ , pendant les trois années couvertes par cette étude, sur chacun des sites, (unités :  $meq.m^{-2}$ ).

C'est pour ces éléments que la variabilité interannuelle est la moins grande (inférieure à 50 % de la valeur moyenne). Il faut ici dissocier en partie le  $SO_4^{2-}$ . En effet, on voit clairement sur la figure 6.14., qu'une fraction du  $SO_4^{2-}$  se dépose sous une forme qui n'est ni associée à  $H^+$  ni  $NH_4^+$ , mais à  $Ca^{2+}$  dont les apports sont plus variables. C'est pourquoi les charges ioniques de  $SO_4^{2-}$  sont plus importantes, notamment à La Grave, car ce site est le plus exposé aux apports sahariens (voir Chapitre 7).

Il apparaît donc que les dépôts de  $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ , et dans une moindre mesure  $SO_4^{2-}$ , sont tout à fait comparables entre La Grave, l'Alpe d'Huez et Tignes, et supérieurs d'un facteur 1,5 ( $NH_4^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ) à 2 ( $H^+$ ,  $NO_3^-$ ) à Chamonix (Tableau 6.11.). Les flux de polluants dans la neige déposée sur les glaciers des Alpes Françaises semblent ainsi relativement homogènes, sauf pour le massif du Mont Blanc pour lequel la neige est deux fois plus acide. Cette tendance apparaissait déjà, mais d'une façon moins marquée au niveau des concentrations (Tableau 6.1.).

	LG + AH + T	C
$H^+$	$6,25 \pm 1,84$	$12,35 \pm 3,69$
$NH_4^+$	$6,53 \pm 2,78$	$9,95 \pm 3,15$
$NO_3^-$	$6,38 \pm 2,03$	$11,57 \pm 1,79$
$SO_4^{2-}$	$13,84 \pm 4,02$	$19,71 \pm 6,52$

Tableau 6.11 : Charges ioniques moyennes ( $meq.m^{-2}$ ).

(LG : La Grave, AH : Alpe d'Huez, T : Tignes, C : Chamonix).

Si les différents massifs des Alpes Françaises sont généralement différemment arrosés par certaines précipitations selon la façon dont elles abordent les Alpes, et ainsi sont différemment influencés par les régions-source des polluants atmosphériques (voir 3. 2.), il est assez difficile de croire que des différences de régimes météorologiques puissent expliquer ces écarts de dépôts.

En fait, c'est souvent la possibilité de transport vertical depuis la couche de mélange troposphérique qui influe de façon significative (comme dans le cas des variations saisonnières) sur la composition chimique de la troposphère libre alpine et de la



précipitation. Ainsi, nous pensons, non pas que ces phénomènes d'advections seraient plus importants dans le cas du massif du Mont Blanc, mais que la nature de la neige qui s'y dépose est influencée par une source locale ou régionale particulière, qui pourrait être liée à l'important trafic routier international par le tunnel sous le Mont Blanc.

En effet, depuis son ouverture en 1965, le trafic routier par le tunnel du Mont Blanc n'a cessé de croître avec près de 1.900.000 véhicules en 1990 (parmi lesquels 750.000 camions) dont les émissions de  $\text{NO}_x$ , CO, hydrocarbures (HC),  $\text{SO}_2$  et de plomb sont importantes (Giorcelli, 1991), bien qu'il soit difficile de les comparer aux autres sources de pollutions "normales" des vallées de Chamonix et d'Aoste en Italie.

## 5. Conclusions

Dans les conditions "normales" de bruit de fond non perturbées par les apports minéraux sahariens, la neige alpine est légèrement acide ( $0 < \text{H}^+ < 20 \text{ } \mu\text{eq.l}^{-1}$ ).

La composition chimique de la neige alpine est déterminée par trois composantes : acide, marine et terrigène. L'acidité due aux émissions anthropiques d'oxydes d'azote et de dioxyde de soufre, est principalement associée à l'ion nitrate, car l'acidité sulfurique est en partie neutralisée par l'ammoniac. Les embruns marins représentent une source de NaCl, bien qu'une petite fraction de sodium soit d'origine terrigène. Enfin, le calcium, le potassium et le magnésium sont caractéristiques de la dissolution de la composante terrigène résiduelle de la neige alpine.

L'ammoniac et les aérosols minéraux (assimilés à  $\text{CaCO}_3$ ) représentent des bases jouant un rôle "d'effet tampon" en neutralisant en moyenne environ 50% de l'acidité atmosphérique.

Tous les ions majeurs présentent des variations saisonnières bien marquées avec des concentrations très basses en hiver (comparables à celles de la neige des régions polaires), augmentant au printemps, et passant par un maximum en été. Ces variations s'expliquent surtout par un effet de transport vertical depuis les basses couches troposphériques (généralement polluées), auquel s'ajoute parfois un effet de source (comme dans le cas de l'ammonium qui présente les variations saisonnières les plus accentuées) ou un effet de lessivage.

Les trajectographies de masses d'air ont permis d'identifier les principales régions européennes industrialisées comme régions-source des précipitations les plus acides, mais également certains cas de transport à longue distance depuis l'Europe de l'Est, ou depuis la région de l'Atlantique-Nord très influencée par les émissions de l'Amérique du Nord.

Le dépôt de la plupart des espèces (et notamment de celles participant au bilan d'acidité) est très homogène sur l'ensemble des Alpes Françaises sauf dans le cas du Col du Midi à Chamonix où les flux de polluants sont de 1,5 à 2 fois plus importants, suggérant une source locale ou régionale particulière de composés acides pour le massif du Mont Blanc, éventuellement liée au trafic routier par le tunnel du Mont Blanc.



**CHAPITRE 7 :**

**Impact des apports sahariens**



## **CHAPITRE 7 : IMPACT DES APPORTS SAHARIENS**

Les régions arides et désertiques de l'Afrique du nord (Maroc, Algérie, Tunisie, Libye, nord de la Mauritanie, du Mali et du Niger) c'est à dire le Sahara, représentent la plus grande source de poussières minérales du globe, soit avec une production annuelle de 60 à 250 millions de tonnes, le quart de la production mondiale (Coudé-Gaussen, 1991).

Le transport de ces poussières minérales a un impact très important sur la charge et la composition chimique et minéralogique des aérosols et de la précipitation aussi bien sur l'Atlantique (Talbot et al, 1986 ; Coudé-Gaussen et al, 1987 ; Bergametti et al, 1989a ; Prospero, 1990), que sur la Méditerranée (Ganor et Mamane, 1982 ; Loye-Pilot et al, 1986 ; Bergametti et al, 1989b ; Losno et al, 1991), l'Europe de l'ouest (Prodi et Fea, 1979 ; Bücher et al, 1983 ; Bücher, 1986) et Israël (Ganor, 1991 ; Ganor et al, 1991).

En particulier, il a été reconnu que ces poussières sahariennes (principalement sous forme de  $\text{CaCO}_3$ ) contribuent à augmenter significativement le pH des précipitations, agissant ainsi comme un agent neutralisant de l'acidité atmosphérique (Loye-Pilot et al, 1986 ; Delmas, 1989 ; Losno et al, 1991).

Des études récentes ont montré que ces événements sahariens affectaient les hautes régions alpines et la composition chimique de ses aérosols (Prodi et Fea, 1978 ; Schwikowski et al, 1990 ; Tschiersch et al, 1990) et de la neige accumulée sur les glaciers alpins (Ronseaux et Delmas, 1988 ; Delmas, 1989 ; Wagenbach et Geis, 1989 ; Puxbaum et al, 1991 ; De Angelis et Gaudichet, 1991).

L'objectif de ce chapitre est tout d'abord d'identifier (d'un point de vue de la composition chimique, minéralogique et météorologique) ces apports minéraux sahariens, et ensuite d'étudier leur impact sur la composition chimique du manteau neigeux ou de l'atmosphère alpine.



## 1. Identification des apports minéraux sahariens

### 1.1. Les poussières minérales dans l'atmosphère alpine : apports massifs de $\text{CaCO}_3$ .

Les très fortes concentrations de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{HCO}_3^-$  mesurées sont les premières caractéristiques chimiques de la fraction soluble des échantillons de neige contenant des poussières minérales, suggérant la dissolution d'importantes quantités de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) ou calcite. On observe (Figure 5.1. e-f), une remarquable opposition de phase entre les profils de  $\text{Ca}^{2+}$  et de  $\text{H}^+$  (mesure de  $\text{HCO}_3^-$ ). On retrouve ce phénomène lors d'autres prélèvements comme par exemple sur celui de Tignes 90 (Figure 7.1.).

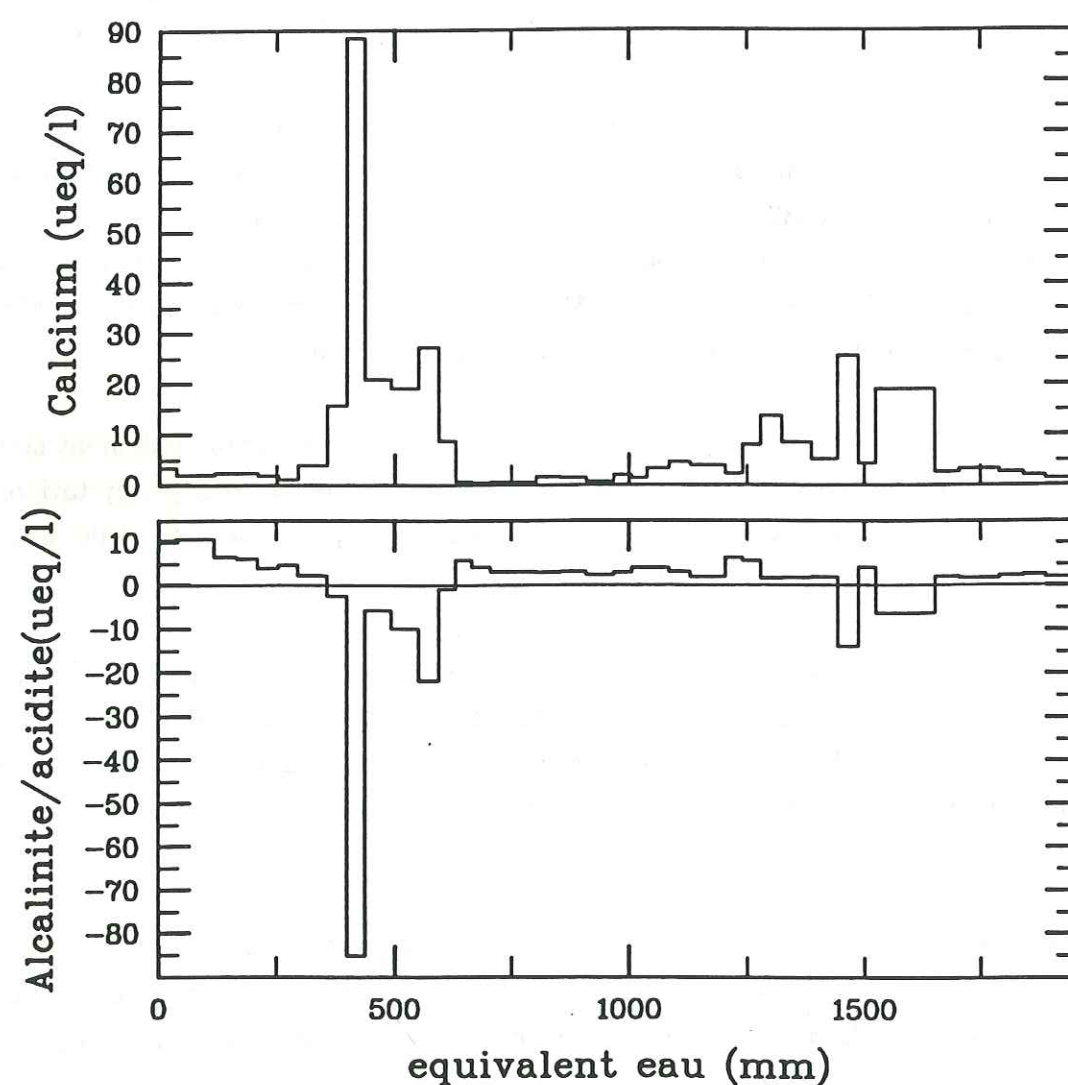


Figure 7.1 : Profils des concentrations de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{H}^+/\text{HCO}_3^-$ , pour la carotte Tignes 90, (unités :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ).

Ainsi, si la neige alpine est actuellement acide ( $4,5 < \text{pH} < 5,65$ ) dans les conditions normales (voir Chapitre 6), dans le cas d'apports minéraux on ne mesure plus  $\text{H}^+$ , mais  $\text{HCO}_3^-$ , et la neige acquiert alors un caractère alcalin ( $5,65 < \text{pH} < 7,70$ ).

Le tableau 7.1. donne un aperçu de la composition chimique de 6 échantillons correspondant à des apports de poussières sahariennes très importants. On remarque les concentrations considérables de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{HCO}_3^-$  (échantillons 1 et 6), mais également de  $\text{Na}^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ . On verra en fait que les échantillons contenant ces poussières sont généralement plus concentrés que les échantillons acides pour la plupart des éléments analysés (voir partie 2.).

Ech.	Date	$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
1	25/3/90	75,5	219,5	164,3	88
2	9/3/90	10,65	59	35,5	26,25
3	7/3/91	1	120,65	109,3	6,5
4	25/3/91	0,87	18,4	10,4	7,43
5	"	2,42	29,3	14,65	15,4
6	"	175	337	267	215

Tableau 7.1 : Dates et concentrations ( $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ) des échantillons correspondant aux principaux événements sahariens.

### 1.2. Analyse minéralogique des poussières sahariennes.

Les principaux événements de transport de poussières minérales sont identifiables à l'œil nu dans la neige grâce à leur coloration du jaune-orange au brun, ou avant l'analyse, au moment de la filtration des échantillons (coloration et parfois colmatage des filtres). L'analyse par chromatographie ionique ne mesure que la fraction soluble des éléments. Afin de caractériser ces poussières minérales souvent insolubles, nous avons, en collaboration avec Annie Gaudichet (Laboratoire de Microscopie Analytique appliquée aux Sciences de la Terre, Université Paris 12), analysé quelques échantillons correspondant aux principaux événements survenus pendant les hivers 1989/90 et 1990/91. Ces



échantillons ont été prélevés en parallèle à notre échantillonnage de neige fraîche à La Grave (qui permet une datation de ces événements) et destinés exclusivement à cette analyse minéralogique.

Les particules minérales sont collectées sur un filtre Nuclepore (porosité : 0,2 µm), puis observées sur un microscope électronique en transmission (JEOL 100 CX II) et analysés à l'aide d'un spectromètre en dispersion d'énergie des rayons X (TRACOR 421). Le détail des procédures de préparation et d'analyse des échantillons est décrit par Gaudichet et al (1986). Nous avons dilué certains échantillons en fonction des fortes concentrations de Ca<sup>2+</sup> mesurées, dans des proportions inspirées par les observations de De Angelis et Gaudichet (1991).

Cette analyse minéralogique n'était pas un des objectifs principaux, mais plutôt un support pour notre étude, et la stratégie analytique adoptée a été basée sur une étude qualitative des différentes espèces minérales contenues dans ces échantillons. Il a été recherché à l'aide de critères morphologiques la présence de traceurs de sources tels que:

- Traceur saharien : palygorskite (attapulgate), kaolinite de petite taille (< 1 µm).
- Traceur de pollution : microsuies, cendres volantes.
- Traceur volcanique : verre volcanique.
- Traceur de contamination naturelle locale : gros phyllosilicates.

Pour les échantillons suspectés de contenir tel ou tel traceur (d'après les analyses chimiques par chromatographie ionique et les trajectographies de masses d'air), certains de ces traceurs ont été recherchés de manière assez systématique (balayage de la grille).

Enfin, pour les autres minéraux et en particulier les espèces argileuses, l'identification a été faite sur un carreau de la grille pris au hasard. Aussi le nombre d'analyses pour chaque échantillon est très faible et ne peut être quantitativement représentatif. Ainsi, la présence des minéraux identifiés et leurs proportions relatives (Tableau 7.2.) est seulement indicative (l'absence dans ce tableau de certains minéraux ne signifie pas qu'ils ne sont pas présents dans l'échantillon, mais dans le carreau observé). Cette remarque est moins valable pour les suies, cendres volantes, verres volcaniques et palygorskite qui ont été recherchés plus systématiquement.

Aucun des échantillons ne montre de particules minérales locales (si l'on se réfère à la taille), et tous ont donc un caractère marqué de matériel transporté à grande distance. Leur composition minéralogique consiste en une association de quartz, feldspath et argile

Ech.	Date	Nb. An.	Quartz	Feldsp	Phyllosilicates					Suies	C.V.	V.V.
					Illite	Smect.	Kaol.	Palyg.	Chlor.			
1	25/3/90	8	+		++				(+)			
2	9/3/90	15	+	+	++					(+)		
3	7/3/91	12		+	++							
4	25/3/91	11			+	++	(+)	(+)				
5	"	8			++	(+)	+					
6	"	11	+	+	++			+		+		

Tableau 7.2 : Dates, nombre d'analyses minéralogiques effectuées et minéraux identifiés pour les principaux événements sahariens.

Feldsp. = Feldspath, Smect. = Smectite, Kaol. = Kaolinite, Palyg. = Palygorskite (Attapulgate), Chlor. = Chlorite,

C.V. = cendres volantes, V.V. = verres volcaniques.

(+) : peu abondant, + = abondant, ++ = très abondant.



potassiques (illite), avec pour certains, la présence de traceurs du type kaolinite submicronique ou fibres de palygorskite (attapulgite) (Figures 7.2. et 7.3.). L'association de ces particules minérales insolubles et d'une grande quantité de  $\text{CaCO}_3$  (solubilisé) est caractéristique des poussières originaires de l'Afrique du nord (Schütz et Sebert, 1987 ; Coudé-Gaussen, 1991).



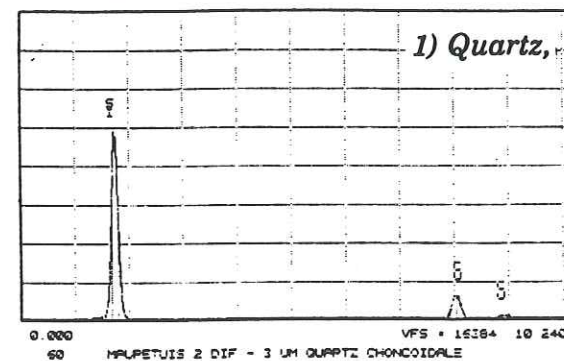
**Figure 7.2 a:** Echantillon n°5 (X7200). Agglomérats de petites argiles dont une hexagonale (kaolinite), et une petite fibre de palygorskite.



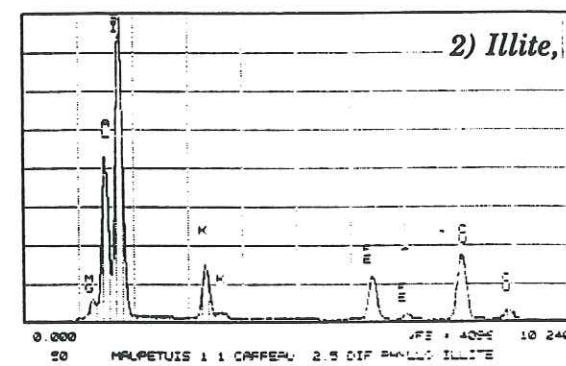
**Figure 7.2 b :** Echantillon n°3 (X7200). Agglomérat de phyllosilicates avec une fibre de palygorskite, et une latte de feldspath (potassique).



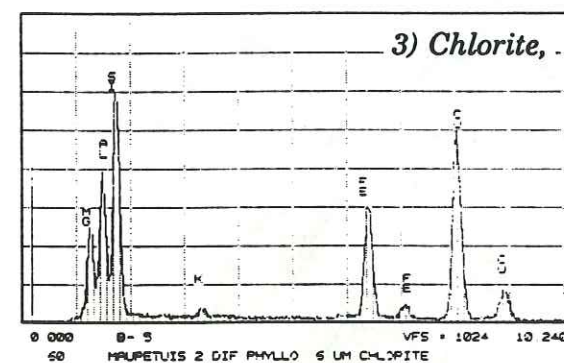
TRACOR \* LAMAST - Université Paris 12 \* SUN 04-SEP-51 00151  
Cursor: 0.000keV = 0



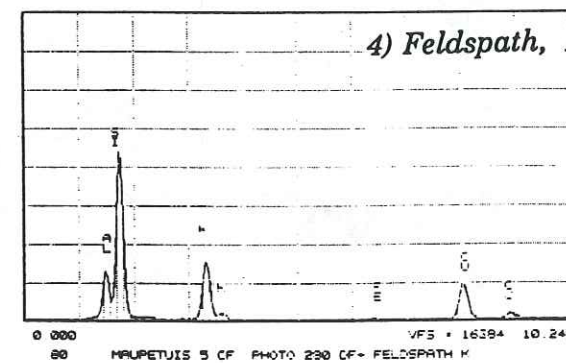
TRACOR \* LAMAST - Université Paris 12 \* MON 07-SEP-51 00145  
Cursor: 0.000keV = 0



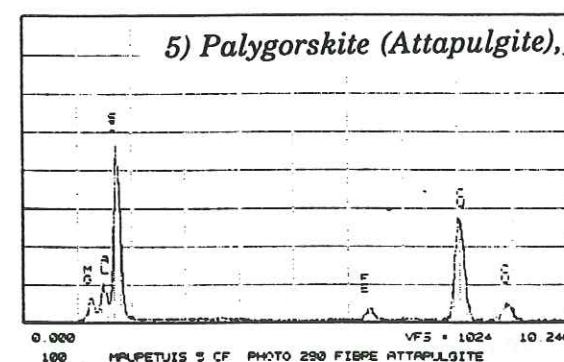
TRACOR \* LAMAST - Université Paris 12 \* SUN 04-SEP-51 01142  
Cursor: 0.000keV = 0



TRACOR \* LAMAST - Université Paris 12 \* SAT 01-SEP-51 00156  
Cursor: 0.000keV = 0



TRACOR \* LAMAST - Université Paris 12 \* SAT 01-SEP-51 01101  
Cursor: 0.000keV = 0



TRACOR \* LAMAST - Université Paris 12 \* SUN 04-SEP-51 02100  
Cursor: 0.140keV = 0

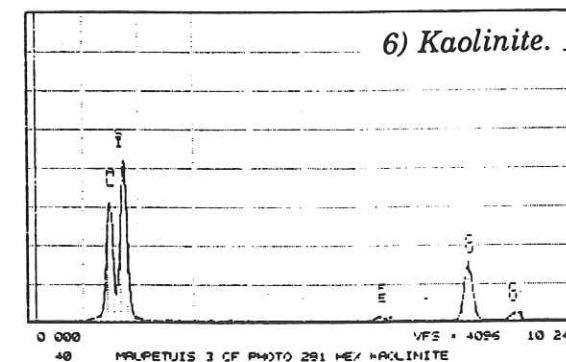
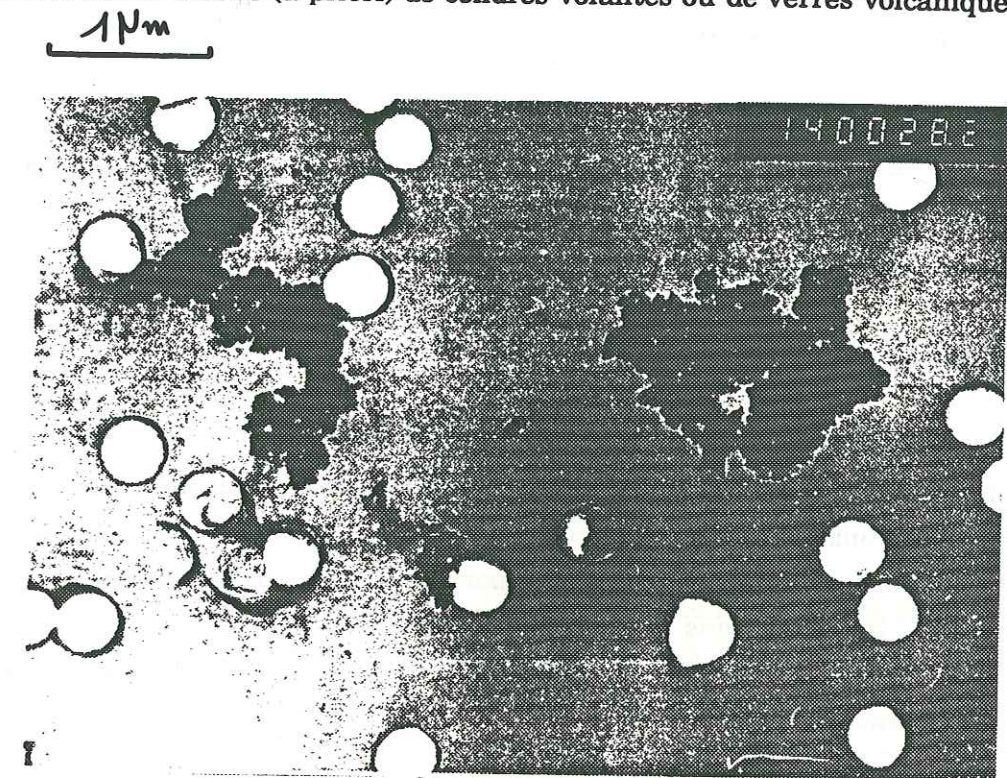


Figure 7.3 : Spectres de microanalyse. 1) Quartz, 2) Illite, 3) Chlorite, 4) Feldspath, 5) Palygorskite (Attapulgit), 6) Kaolinite.

Pour deux de ces échantillons (2 et 6), on note la présence d'agglomérats de microsuies (Figure 7.4.) suggérant que les masses d'air ayant apporté ces poussières sahariennes ont été mélangées avec des masses d'air de régions polluées. Par contre, pour aucun de ces échantillons on n'a trouvé (a priori) de cendres volantes ou de verres volcaniques.



TRACOR \* LAMAST - Université Paris 12 \* MON 07-SEP-51 01120  
Cursor: 0.000keV = 0

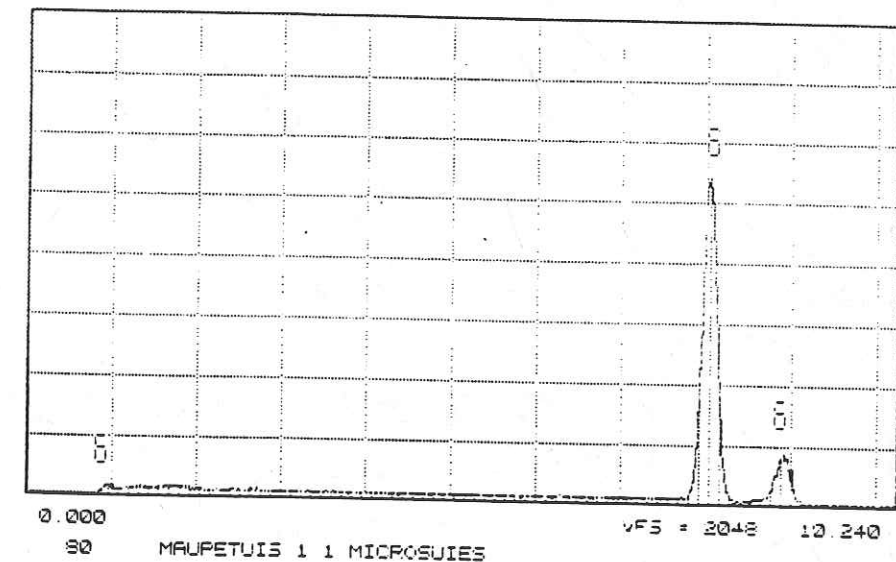


Figure 7.4 : Echantillon n°2 (X14000) : petits agglomérats de microsuies, et microanalyse de ces agglomérats montrant l'absence d'éléments minéraux (matrice carbonée).



### 1.3. Transport des poussières sahariennes vers les Alpes.

Enfin, pour confirmer l'origine nord-africaine de ces poussières alcalines et pour comprendre leurs conditions de transport vers les Alpes, nous avons utilisé des trajectographies de masses d'air.

Nous étudierons ici les cas d'un événement survenu en Mars 1990 pendant une campagne intensive d'échantillonnage ALPTRAC (Tschiersch et al, 1990 ; Seibert, 1991 ; Schwikowski et al, 1990 ; 1992), et des 2 principaux événements du printemps 1991 (5 au 8 Mars et 24/25 Mars 1991).

#### 1.3.1. Evènement du 20 au 23 Mars 1990.

Cet exemple de transport de poussières sahariennes correspond au transport indirect, c'est à dire que les poussières sont d'abord transportées vers l'Atlantique par un système de hautes pressions au dessus du Sahara, où elles sont reprises par une dépression qui les dévie vers le nord, et sont finalement transportées vers les Alpes par un courant d'ouest. Un front froid imbriqué dans ce courant d'ouest a provoqué des précipitations sur les Alpes (le 25 Mars à La Grave) et marque la fin de cet épisode saharien qui a concerné tout l'arc alpin (Schwikowski et al, 1992).

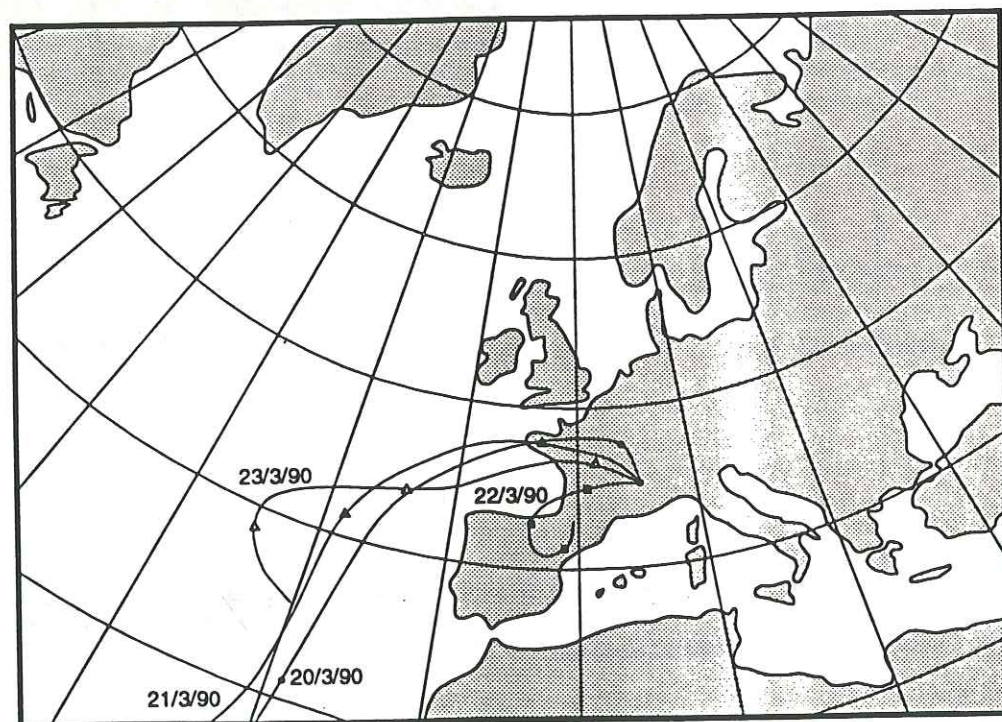


Figure 7.5 : Trajectographies des masses d'air arrivant à La Grave du 20 au 23/3/90.

Les trajectographies à 3 jours sont trop courtes pour montrer l'origine exacte de ces masses d'air dont le temps de transport a été supérieur à une semaine (Schwikowski et al, 1992), mais elles montrent quand même la fin de ce trajet : remontée au nord et reprise par le courant d'ouest (Figure 7.5.). Il est donc difficile d'estimer de quelle zone du Sahara sont originaires ces poussières. On notera (Tableau 7.1.), la très forte concentration en  $\text{Na}^+$  due au long transport au dessus de l'Océan Atlantique, et la présence de  $\text{SO}_4^{2-}$ .

#### 1.3.2. Evènement du 5 au 8 Mars 1991.

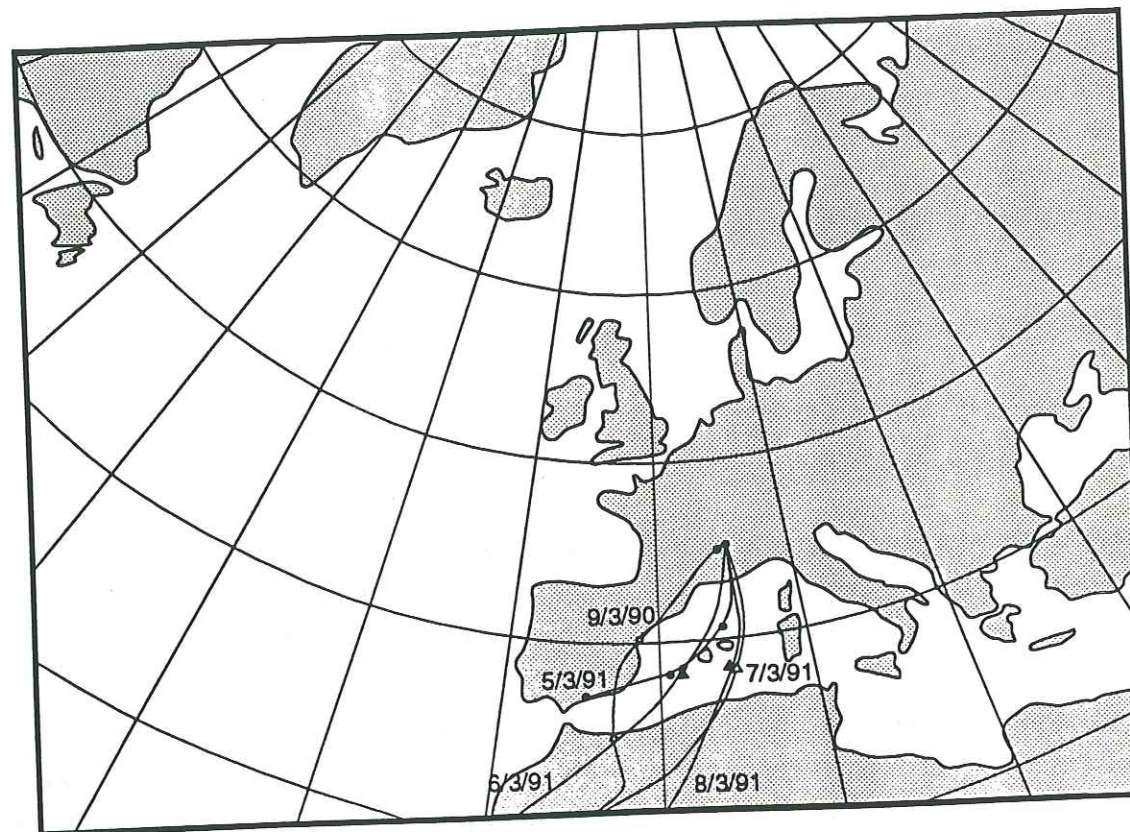
Cet événement a été facilement repéré sur beaucoup de sites de prélèvements car il est venu perturber la campagne d'échantillonnage ALPTRAC de Mars 1991 prévue pour la première semaine de Mars 1991, et qui a dû être différée (Maupetit et al, 1992a).

Ce cas a été provoqué par une dépression active centrée à l'ouest des côtes portugaises entraînant une suite de perturbations "balayant" l'extrême nord-ouest de l'Afrique (Maroc, ouest de l'Algérie) et traversant la Méditerranée en une journée avant d'atteindre les reliefs alpins (Figure 7.6.). C'est l'exemple de transport de poussières sahariennes le plus direct.

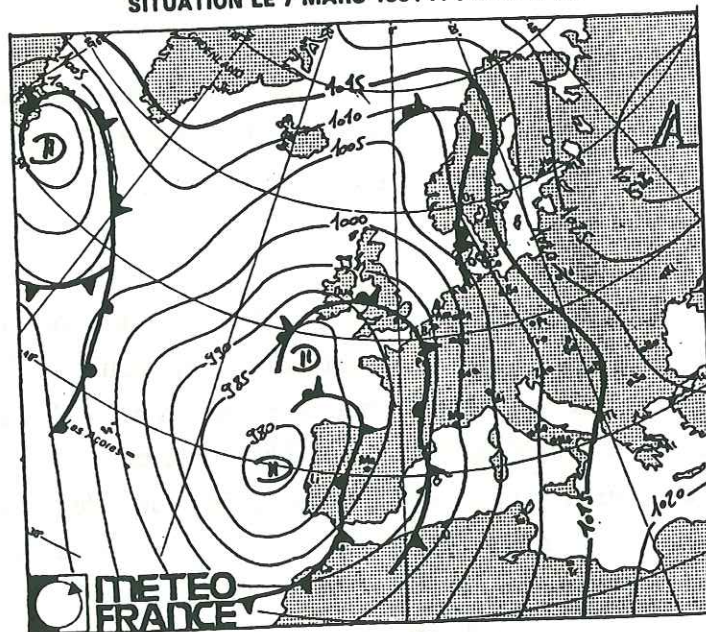
Pour les échantillons correspondant à cet événement (exemple de l'échantillon 3 dans le Tableau 7.1.), les concentrations de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{HCO}_3^-$  sont pratiquement égales, et  $\text{SO}_4^{2-}$  très faible. On est presque dans un cas de " $\text{CaCO}_3$  pur".

Nous avons rattaché à cet exemple celui du 9 Mars 1990 qui correspond aux mêmes régions-sources et conditions de transport, avec pour seule différence un système de hautes pressions plus fort sur la Méditerranée, et qui "repousse" légèrement la trajectoire de la masse d'air au dessus des côtes est de l'Espagne et de la Catalogne (Figure 7.6.). L'analyse minéralogique a montré dans ce cas la présence de suies (Figure 7.4.), et l'on remarque également (Tableau 7.1.) des concentrations en  $\text{SO}_4^{2-}$  nettement plus importantes que pour la période du 5 au 8 Mars 1991. Il y a donc pour ce cas de transport un impact anthropique dû au mélange de la masse d'air saharienne avec une masse d'air influencée par une activité industrielle.





SITUATION LE 7 MARS 1991 A 0 HEURE TU



**Figure 7.6 :** Trajectographies des masses d'air arrivant à La Grave du 5 au 8/3/91, et situation météorologique du 7/3/91.

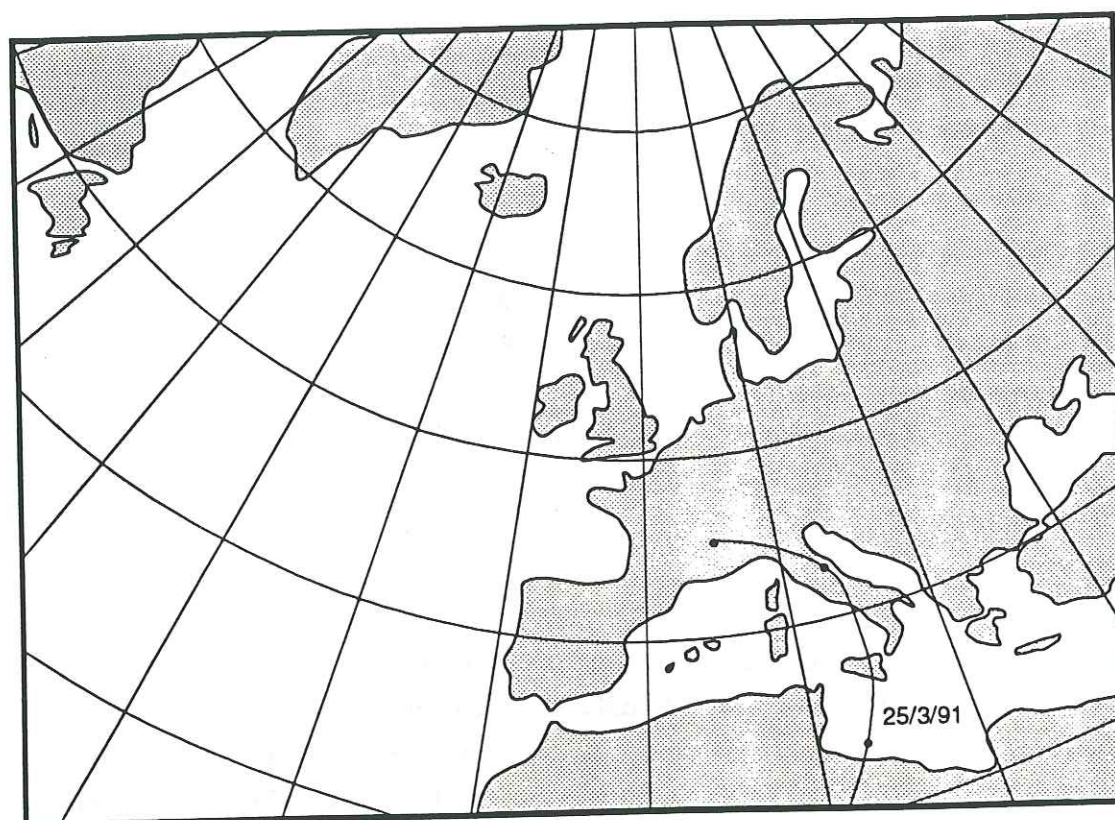
### 1.3.3. Evènement des 24 et 25 Mars 1991.

Cet exemple correspond comme dans le cas précédent à un transport direct de poussières sahariennes par une dépression centrée cette fois, dans la Méditerranée. Aux premières faibles chutes de neige du 24 Mars 1991 représentatives d'un transport traversant la Méditerranée via la Corse, succède l'évènement principal du 25 Mars 1991 pour lequel la dépression se creuse entraînant un transport selon une courbe au dessus de l'Italie (Figure 7.7.). Le transport au dessus de la Méditerranée et de l'Italie dure environ 2 jours, et les régions-source de ces poussières sahariennes sont plutôt dans ce cas, la Tunisie et la Libye.

L'analyse minéralogique montre pour ces échantillons des traceurs typiquement sahariens et en particulier, des fibres de palygorskite (Tableau 7.2.). L'association de la palygorskite et de grandes quantités de calcite est caractéristique des régions du nord de l'Algérie et du nord-ouest de la Libye (Schütz et Sebert, 1987 ; Coudé-Gaussen, 1991) car la palygorskite se formerait préférentiellement dans des croûtes carbonatées (Coudé-Gaussen, 1991). L'identification de ces traceurs est donc cohérente avec les trajectographies et les analyses chimiques.

Enfin, on trouve pour l'échantillon le plus concentré en  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , et  $\text{SO}_4^{2-}$  (échantillon 6 du Tableau 7.1.) un agglomérat de microsuies prouvant une influence des régions industrielles de l'Italie du nord (mélange des masses d'air pendant le passage frontal). De même, contrairement à ce que nous avons observé à La Grave, l'évènement du 5-8 Mars 1991 était associé à des fortes concentrations de  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  sur le glacier italien Laaserferner (G. Bendetta, communication personnelle).





PRÉVISIONS POUR LE 25 MARS 1991 A 12 HEURES TU

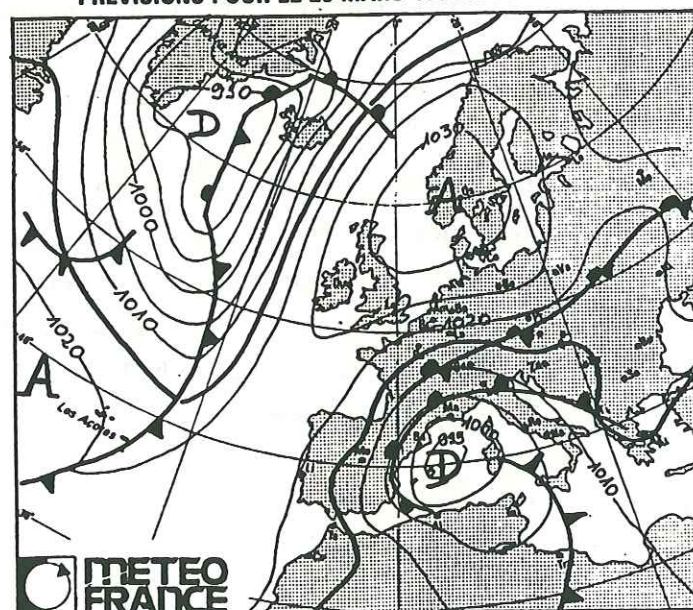


Figure 7.7 : Trajectographie de masse d'air arrivant à La Grave le 25/3/91, et situation météorologique associée (prévision).

### 1.3.4. Caractère saisonnier des apports sahariens.

Les carottages réalisés en Mai sur l'ensemble des sites, ainsi que les prélèvements de neige fraîche à La Grave ont montré que pour les 3 saisons 1988/89, 1989/90 et 1990/91, les apports sahariens se sont produits, parfois au début de la période d'accumulation (fin de l'été, automne), rarement en hiver, et souvent au printemps (principalement en Mars et Avril). Cette tendance est confirmée par la carotte du Col du Dôme (profil de  $\text{Ca}^{2+}$ , Figure 6.9.), qui souligne également l'importance de ces apports minéraux en été (voir l'exemple spectaculaire de l'été 1988, Figure 6.9.).

Ces observations sont en accord avec les variations saisonnières des apports de poussières sahariennes à la station de Plan Rosa (3480 m) dans le massif du Mont Rose, sauf pour le mois de Janvier (Prodi et Fea, 1978), ainsi qu'au Col du Dôme pour la période 1983-1986 (De Angelis et Gaudichet, 1991) et en Europe occidentale (Bücher et al, 1983), et correspondent à des conditions météorologiques favorables à l'expulsion de ces poussières au niveau du Sahara, et à leur transport vers l'Europe de l'ouest (Coudé-Gaussen, 1991).

## 2. Caractéristiques chimiques des apports minéraux sahariens.

Comme nous l'avons vu partiellement dans la partie précédente (Tableau 7.1.), les échantillons contenant des poussières sahariennes présentent des concentrations très élevées. Si l'on considère l'ensemble des carottages, 71 échantillons sur 416 (soit 17%) sont alcalins. Bien qu'une valeur moyenne ait peu de signification pour ces échantillons, car ceux-ci couvrent des très larges gammes de concentration pour la plupart des éléments, ils sont nettement plus concentrés que les échantillons acides pour les espèces d'origine terrigène ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) et marine ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ), mais aussi pour  $\text{SO}_4^{2-}$  (Tableau 7.3.). On remarque (Tableau 7.4.) les corrélations de  $\text{Na}^+$  avec  $\text{Cl}^-$  (0,985),  $\text{NH}_4^+$  avec  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  (0,887 et 0,804 respectivement),  $\text{Ca}^{2+}$  avec  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  (0,849 et 0,821 respectivement) et  $\text{Mg}^{2+}$  avec  $\text{SO}_4^{2-}$  (0,921).

Le rapport  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  pour ces échantillons alcalins (Figure 7.8.) est inférieur à celui de l'eau de mer (0,88 contre 1,16), et la déviation vis-à-vis du rapport marin est plus importante que pour les échantillons acides (Chapitre 6, 1.2.3.). Pour expliquer cette différence, on peut évoquer ici les mêmes hypothèses, c'est à dire l'altération du sel de mer en présence d'acide sulfurique selon la réaction (34), ou la présence de sodium terrigène.

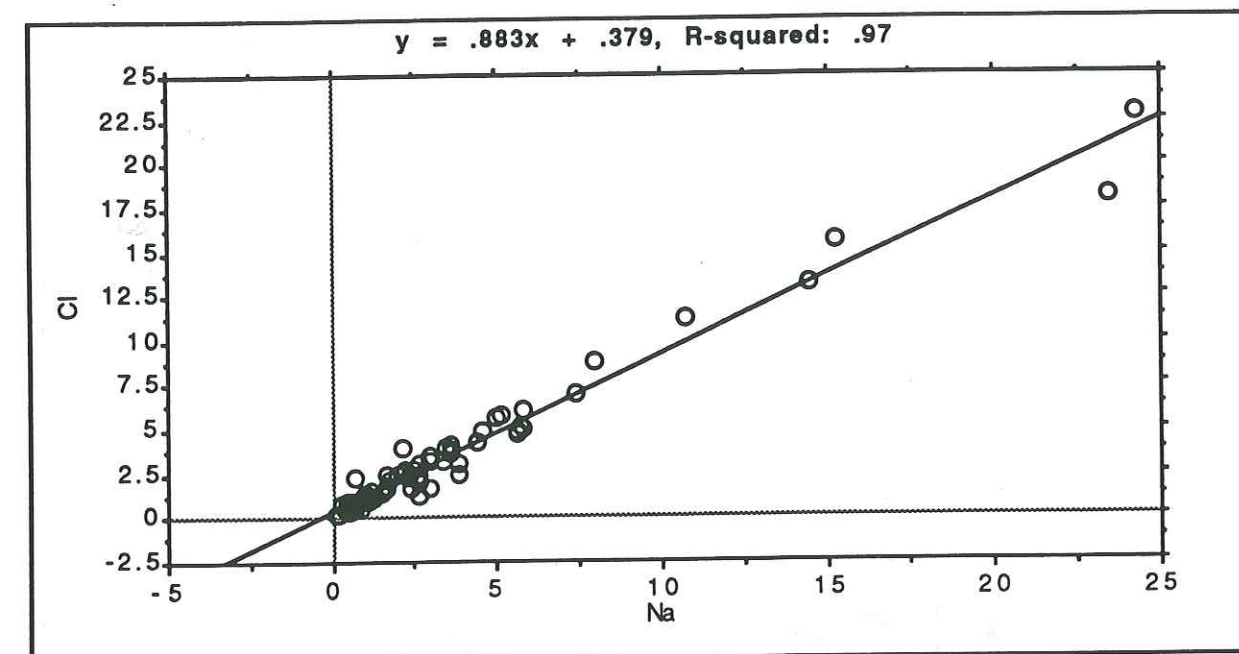


	Moy. Acid.	Moyenne	Ecart-type	Minimum	Maximum
Na <sup>+</sup>	1,46	3,46	4,55	0,10	24,30
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3,94	5,92	6,22	0,70	42,90
K <sup>+</sup>	0,39	0,90	1,36	0,02	9,95
Mg <sup>2+</sup>	0,53	1,92	2,09	0,10	13,50
Ca <sup>2+</sup>	2,98	23,80	25,65	0,60	131,15
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	/	12,72	18,16	0,15	85,20
Cl <sup>-</sup>	1,80	3,44	4,08	0,20	22,70
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,58	4,72	4,91	0,55	38,50
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8,08	13,88	18,68	0,69	111,10

**Tableau 7.3 :** Concentrations moyennes ( $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ), écart-type et extrema, des échantillons alcalins ( $N = 71$ ), pour l'ensemble des carottages, comparées aux concentrations moyennes des échantillons acides (cf Tableau 6.2).

Na <sup>+</sup>	1								
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,664	1							
K <sup>+</sup>	0,692	0,371	1						
Mg <sup>2+</sup>	0,831	0,822	0,400	1					
Ca <sup>2+</sup>	0,738	0,538	0,355	0,788	1				
HCO	0,389	0,155	0,179	0,423	0,849	1			
Cl <sup>-</sup>	0,985	0,629	0,669	0,802	0,725	0,396	1		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,683	0,887	0,381	0,833	0,564	0,125	0,630	1	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,858	0,804	0,375	0,921	0,821	0,423	0,824	0,809	1
	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

**Tableau 7.4 :** Matrice de corrélation, échantillons alcalins, ensemble des carottages.



**Figure 7.8 :** Concentrations de Cl<sup>-</sup> en fonction de celles de Na<sup>+</sup>, échantillons alcalins, ensemble des carottages, (unités :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ).

Nous sommes dans le cas des événements sahariens, en présence d'une grande quantité de matière minérale et l'on peut alors penser que les réactions d'échange entre les cations (Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, etc.) et les protons, soit en phase atmosphérique (Sequeira, 1991), soit au moment de l'analyse par chromatographie ionique (Legrand, 1985), permettent d'expliquer la contribution d'une fraction de sodium soluble d'origine terrigène en excès vis-à-vis de l'aérosol marin.

Pour ces échantillons, nous avons estimé la fraction de sodium terrigène (Na<sup>+</sup><sub>terr</sub>), en prenant le chlore comme indicateur marin :

$$\text{Na}^+_{\text{terr}} = \text{Na}^+_{\text{mesuré}} - \text{Na}^+_{\text{marin}} \quad (42)$$

avec :

$$\text{Na}^+_{\text{marin}} = \text{Cl}/1,16 \quad (43)$$



Les quantités de  $\text{Na}^+_{\text{terr}}$  sont assez mal corrélées aux apports terrigènes (représentés par  $\text{Ca}^{2+}$ ), leur contribution (vraiment) maximale étant de 16% (en poids) de  $\text{Ca}^{2+}$  (Figure 7.9.).

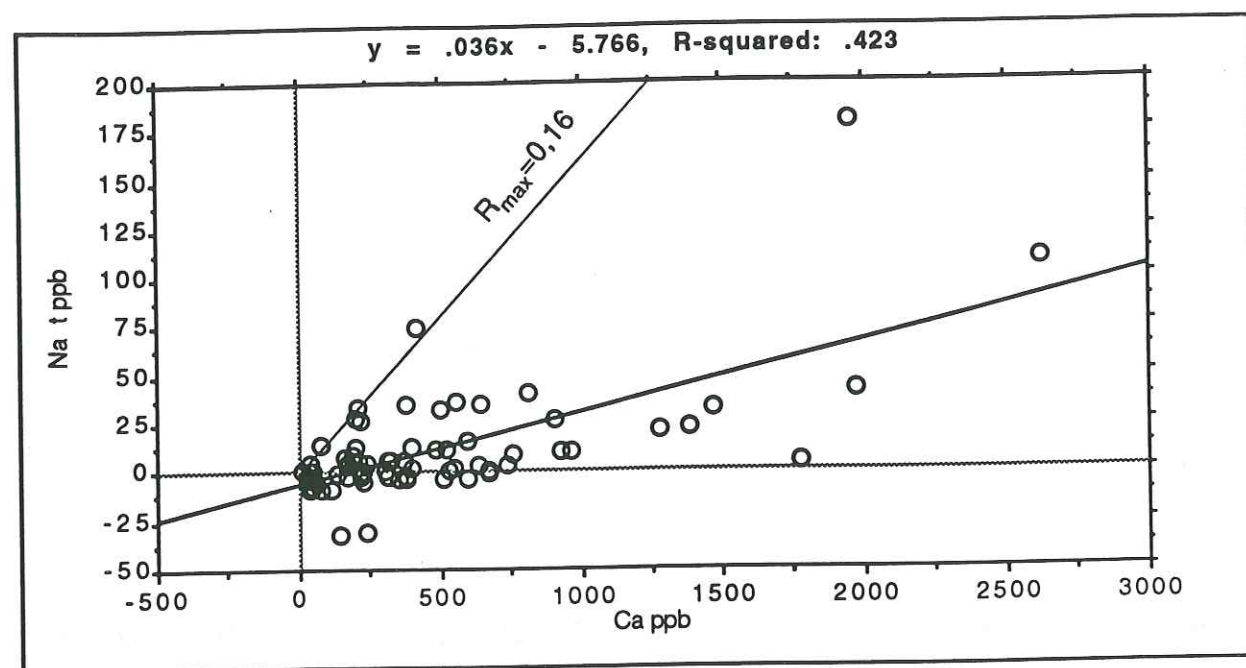


Figure 7.9 : Concentrations de  $\text{Na}^+_{\text{terr}}$  en fonction de celles de  $\text{Ca}^{2+}$ , échantillons alcalins, ensemble des carottages, (unités : ppb).

Comme dans le cas des échantillons acides, la part du sulfate d'origine marine est négligeable (Figure 7.10.). Le sulfate en excès, calculé d'après le sodium selon l'équation (30), est même légèrement sous-estimé car le sodium a une contribution terrigène que l'on ne peut estimer ni corriger. En dépit de ces incertitudes, le sulfate en excès représente, pour 90% des échantillons, plus de 90% du sulfate total. Nous considérerons donc pour les échantillons alcalins, comme pour les échantillons acides, le sulfate mesuré comme du sulfate en excès.

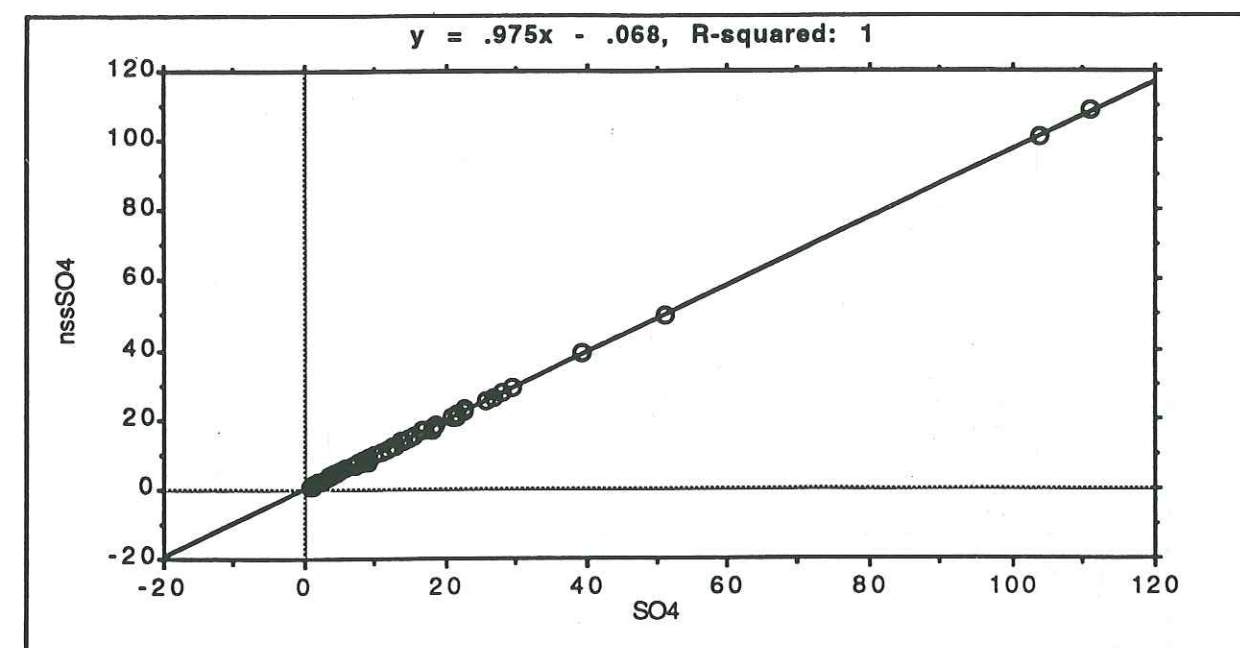


Figure 7.10 : Concentrations du sulfate en excès en fonction de celles du sulfate total, échantillons alcalins, ensemble des carottages, (unités :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ).

Nous présentons dans le tableau 7.5., pour chacun des carottages, la charge ionique des échantillons alcalins et son pourcentage par rapport à la charge ionique totale (présentée dans le tableau 6.10.). On remarque tout de suite que Chamonix a un comportement particulier vis-à-vis des autres sites avec des charges de  $\text{HCO}_3^-$  négligeables. Nous reviendrons plus en détail sur le cas de Chamonix plus en avant dans cette discussion (voir partie 3.). Pour La Grave, l'Alpe d'Huez et Tignes, les échantillons sahariens représentent de 12 à 34% de la lame d'eau totale. Comme nous avons vu qu'ils présentaient généralement des concentrations supérieures à celles des échantillons acides, ils contribuent de façon très significative au dépôt des éléments terrigènes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ) et marins ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ), mais aussi bien que dans une moindre mesure, au dépôt des ions participant au bilan d'acidité ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

Enfin, les apports sahariens constituent une source importante de poussières minérales basiques (carbonates) susceptibles de jouer un rôle important de neutralisation pour l'atmosphère alpine qui a un caractère légèrement acide (voir Chapitre 6), et pour le manteau neigeux.



	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Eq. eau
LG 89	2,00(77)	3,31(55)	0,32(68)	1,06(74)	12,19(87)	5,66	2,13(71)	2,67(50)	8,14(57)	527(34)
LG 90	1,05(14)	1,67(17)	0,29(12)	0,42(27)	5,96(52)	2,61	1,09(13)	1,28(17)	3,32(20)	391(21)
LG 91	1,88(74)	3,30(41)	0,41(63)	1,24(81)	20,67(88)	14,36	1,66(61)	2,44(25)	10,10(49)	581(30)
AH 89	2,27(47)	5,23(44)	0,77(55)	0,83(46)	9,34(66)	4,54	2,21(41)	2,87(43)	7,10(37)	569(33)
AH 90	1,14(22)	1,47(32)	0,14(18)	0,59(38)	5,66(59)	2,72	1,25(22)	1,19(29)	2,47(24)	243(15)
AH 91	0,53(20)	0,91(25)	0,11(17)	0,42(58)	5,33(69)	3,20	0,48(19)	0,84(18)	3,03(28)	185(12)
T 89	0,56(19)	0,78(14)	0,13(17)	0,15(14)	1,04(18)	0,46	0,60(19)	1,03(18)	1,90(18)	201(15)
T 90	1,33(47)	1,04(28)	0,69(64)	0,44(40)	10,28(69)	6,31	1,35(45)	1,48(31)	3,42(34)	384(20)
T 91	0,48(42)	1,76(30)	0,16(41)	0,63(46)	3,54(42)	1,96	0,68(37)	1,20(13)	2,33(20)	367(25)
C 89	0,33(12)	0,28(3)	0,11(14)	0,10(7)	0,40(5)	0,03	0,34(9)	0,24(2)	0,45(3)	143(7)
C 90	1,10(26)	2,02(15)	0,20(20)	0,63(30)	4,59(42)	0,28	0,85(18)	1,81(14)	5,22(19)	47(2)
C 91	0,19(18)	0,80(10)	0,06(12)	0,17(23)	2,11(32)	0,49	0,31(16)	0,65(6)	1,32(8)	197(10)

Tableau 7.5 : Charges ioniques (meq.m<sup>-2</sup>) des échantillons alcalins (et % de la charge ionique totale, Tableau 21) à la fin de la période d'accumulation. La charge ionique de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> des échantillons alcalins représente 100% de la charge ionique totale. (Eq. eau : équivalent en eau (mm), LG : La Grave, AH : Alpe d'Huez, T : Tignes, C : Chamonix).

### 3. Capacité de neutralisation des apports minéraux sahariens.

#### 3.1. Interaction acide/base pendant le transport.

Les arrivées des poussières sahariennes vers l'Europe, et les Alpes en particulier, s'effectuent en plusieurs étapes : mobilisation et expulsion des poussières au niveau de la région-source, transport et enfin dépôt, soit par sédimentation (dépôt sec), soit par lessivage au sein d'une précipitation (dépôt humide).

Pour ces échantillons, l'association d'éléments d'origine marine (Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>) et parfois anthropique (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, suies) suggère que la masse d'air saharienne subit une influence marine et parfois anthropique pendant le transport, notamment dans le cas de transport associé à des systèmes frontaux, où les nuages sont responsables d'échanges verticaux (Whelpdale et Moody, 1990) et au sein desquels, les nombreux cycles de condensation/évaporation permettent des interactions entre les particules minérales alcalines, les aérosols marins et les composés atmosphériques azotés ou soufrés comme NH<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et SO<sub>2</sub> (Andreae et al, 1986 ; Schütz et al, 1990).

Bien que la variabilité spatiale des minéraux présents dans les sols érodibles du Sahara soit grande (Schütz et Sebert, 1987 ; Coudé-Gaussen et al, 1991), la composition de l'aérosol saharien est relativement homogène du fait du mélange atmosphérique, du dépôt et de la mise en suspension continuels de nouvelles particules (Schütz et Sebert, 1987). Ainsi, l'identification de traceurs de sources n'est possible qu'au niveau de grandes régions géographiques. Il est donc possible de dégager des grandes tendances de la composition minéralogique des poussières sahariennes au niveau des zones émettrices parmi lesquelles, particulièrement dans le nord, la prépondérance du carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) sur le gypse (CaSO<sub>4</sub>) (Paquet et al, 1984 ; Schütz et Sebert, 1987 ; Coudé-Gaussen, 1991). Cette tendance a également été observée pour des poussières transportées vers l'Europe (Ganor et Mamane, 1982 ; Bücher et al, 1983 ; Loye-Pilot et al, 1986). Nous nous basons donc pour cette discussion, sur l'hypothèse que le calcium est principalement sous forme de CaCO<sub>3</sub> au niveau des régions-source sahariennes.

L'étude des cas particuliers de ces événements sahariens dans la neige de La Grave (voir partie 1.3.) montre que, au delà des variations de sources, selon la rapidité du transport et l'influence éventuelle de régions industrialisées, ces poussières alcalines (sous la forme de CaCO<sub>3</sub>) subissent une altération et une neutralisation partielle (reflétée par un rapport HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Ca<sup>2+</sup> < 1) par des composés acides.



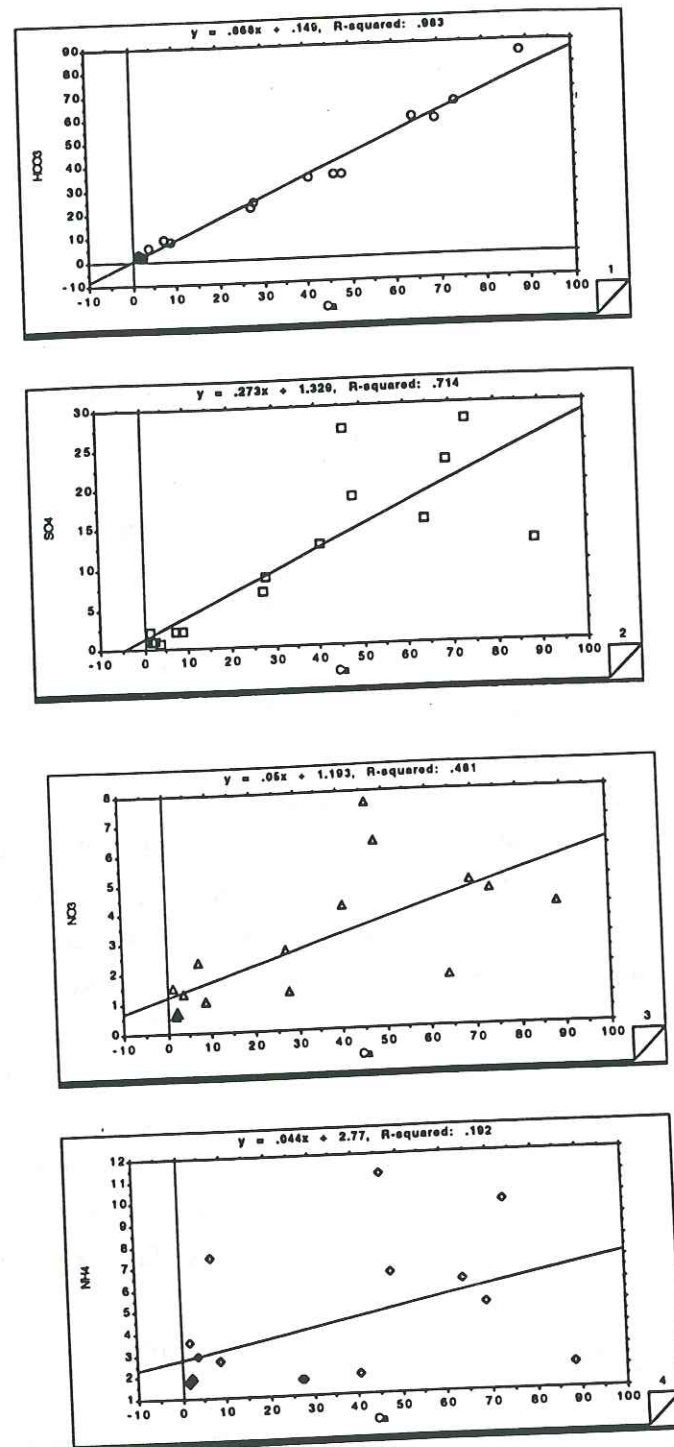


Figure 7.11 a : Concentrations de  $\text{HCO}_3^-$  (1),  $\text{SO}_4^{2-}$  (2),  $\text{NO}_3^-$  (3) et  $\text{NH}_4^+$  (4) en fonction de celles de  $\text{Ca}^{2+}$ , cas de neutralisation faible ( $\text{HCO}_3^-/\text{Ca}^{2+} > 0,75$ ).

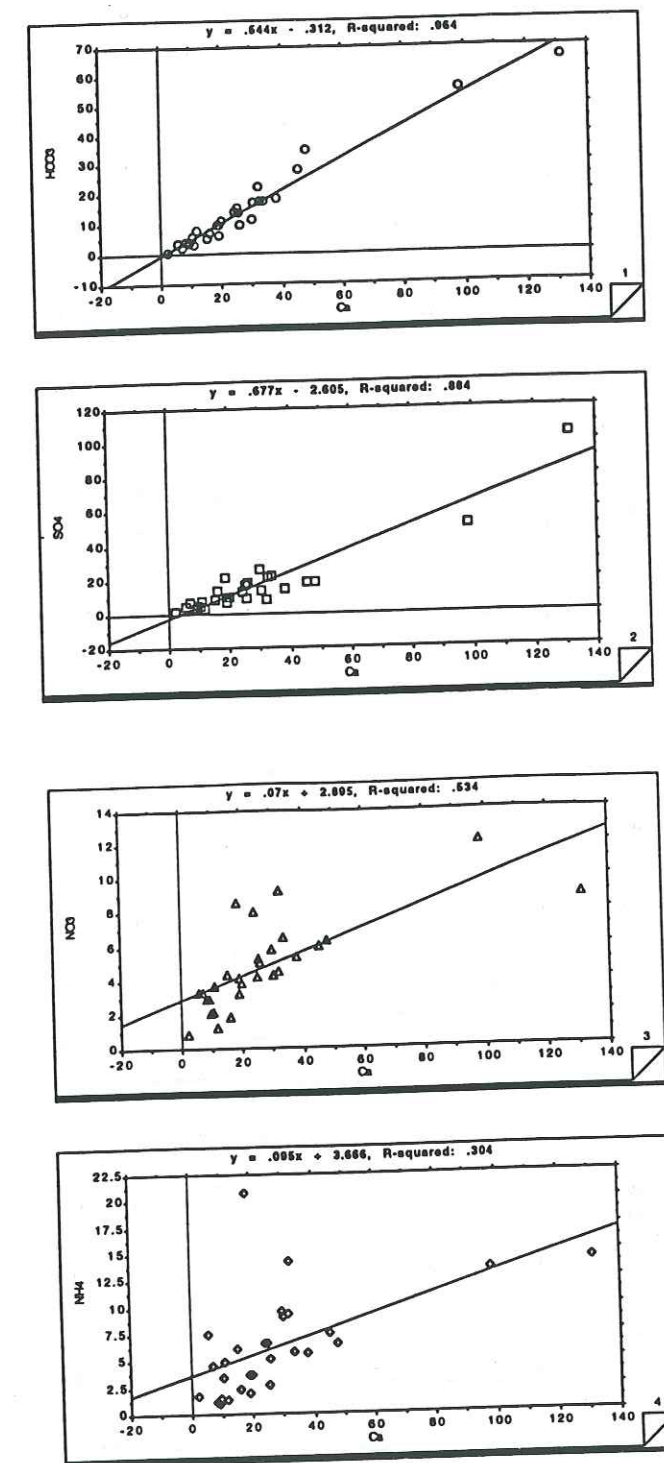


Figure 7.11 b : Concentrations de  $\text{HCO}_3^-$  (1),  $\text{SO}_4^{2-}$  (2),  $\text{NO}_3^-$  (3) et  $\text{NH}_4^+$  (4) en fonction de celles de  $\text{Ca}^{2+}$ , cas de neutralisation moyenne ( $0,30 < \text{HCO}_3^-/\text{Ca}^{2+} < 0,75$ ).



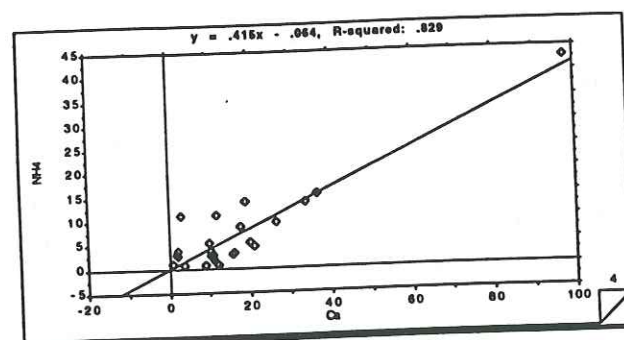
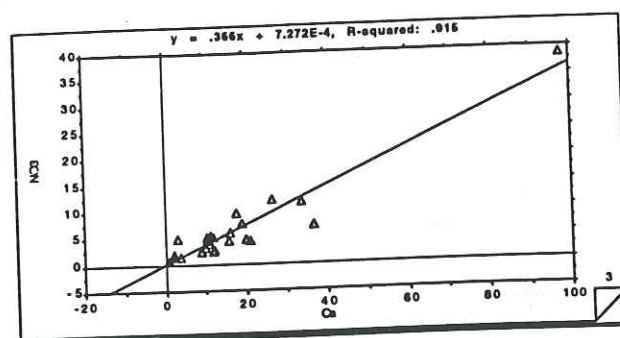
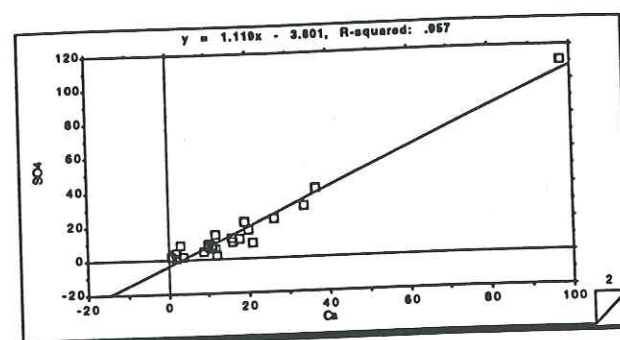
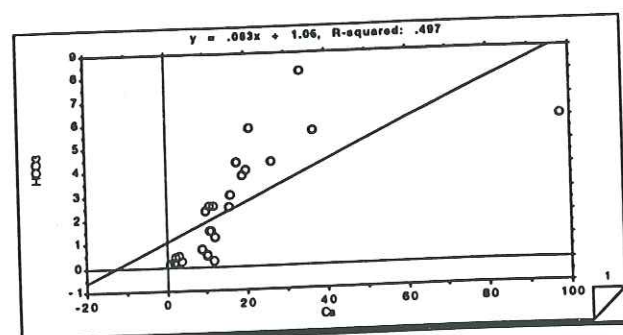


Figure 7.11 c : Concentrations de  $\text{HCO}_3^-$  (1),  $\text{SO}_4^{2-}$  (2),  $\text{NO}_3^-$  (3) et  $\text{NH}_4^+$  (4) en fonction de celles de  $\text{Ca}^{2+}$ , cas de neutralisation importante ( $\text{HCO}_3^-/\text{Ca}^{2+} < 0,30$ ).

Ainsi, pour l'ensemble des carottages, nous avons divisé les 71 échantillons alcalins en 3 groupes, en fonction de leur rapport  $\text{HCO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$  :

- |  |                            |
|--|----------------------------|
| - Groupe 1 : $\text{HCO}_3^-/\text{Ca}^{2+} > 0,75$ ;        | neutralisation faible.     |
| - Groupe 2 : $0,30 < \text{HCO}_3^-/\text{Ca}^{2+} < 0,75$ ; | neutralisation moyenne.    |
| - Groupe 3 : $\text{HCO}_3^-/\text{Ca}^{2+} < 0,30$ ;        | neutralisation importante. |

et nous avons étudié les distributions de  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NH}_4^+$  en fonction de  $\text{Ca}^{2+}$  pour chacun de ces groupes (Figure 7.11. a-c).

On observe nettement la neutralisation croissante des carbonates par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et dans une moindre mesure par  $\text{HNO}_3$  (augmentation des rapports  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$  alors que le rapport  $\text{HCO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$  diminue). Les concentrations en  $\text{NH}_4^+$  augmentent également à peu près dans la même proportion que celles de  $\text{NO}_3^-$  en fonction de la neutralisation des carbonates.

Si l'on considère que pour le premier groupe, l'impact des composés acides sur les poussières alcalines est faible, on peut estimer que le calcium qui n'est pas ici sous forme de  $\text{CaCO}_3$  représente le gypse minéral, et sa contribution moyenne (indiquée par la pente de la droite de regression entre  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{Ca}^{2+}$ ) est d'environ 13% du calcium total (Figure 7.11. a). Cette estimation grossière est certainement à considérer comme une limite supérieure car elle suppose qu'aucune neutralisation de  $\text{CaCO}_3$  n'a eu lieu. Nous avons représenté sur la figure 7.12. les droites de regression de chacune des courbes de la figure 7.11. (regroupées par élément), en corrigeant le sulfate de sa contribution moyenne de gypse (13 %).

Il apparaît que  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ou  $\text{SO}_2$ ) est plus efficace que  $\text{HNO}_3$  dans sa réaction avec les poussières alcalines car il agit avant  $\text{HNO}_3$  dans le cas de la neutralisation moyenne, et avec une plus grande amplitude pour la neutralisation forte. Ces observations sont en bon accord avec des résultats obtenus pour la période glaciaire en Antarctique (Legrand et al, 1988) et au Groënland (M. Legrand, communication personnelle).

D'autre part,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NH}_4^+$  semblent réagir de façon similaire aux apports terrigènes (Figure 7.12.), la pente de la droite de regression entre  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NO}_3^-$  n'étant pas significativement différente de 1 (Figure 7.13.), ce qui permet de supposer dans ce cas, la formation éventuelle de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . En effet, il faut pour former  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , que l'acidité sulfurique de la phase liquide du nuage soit neutralisée par  $\text{NH}_3$  (Bassett et Seinfeld, 1983). En présence de poussières sahariennes, c'est  $\text{CaCO}_3$ , présent en grande quantités,



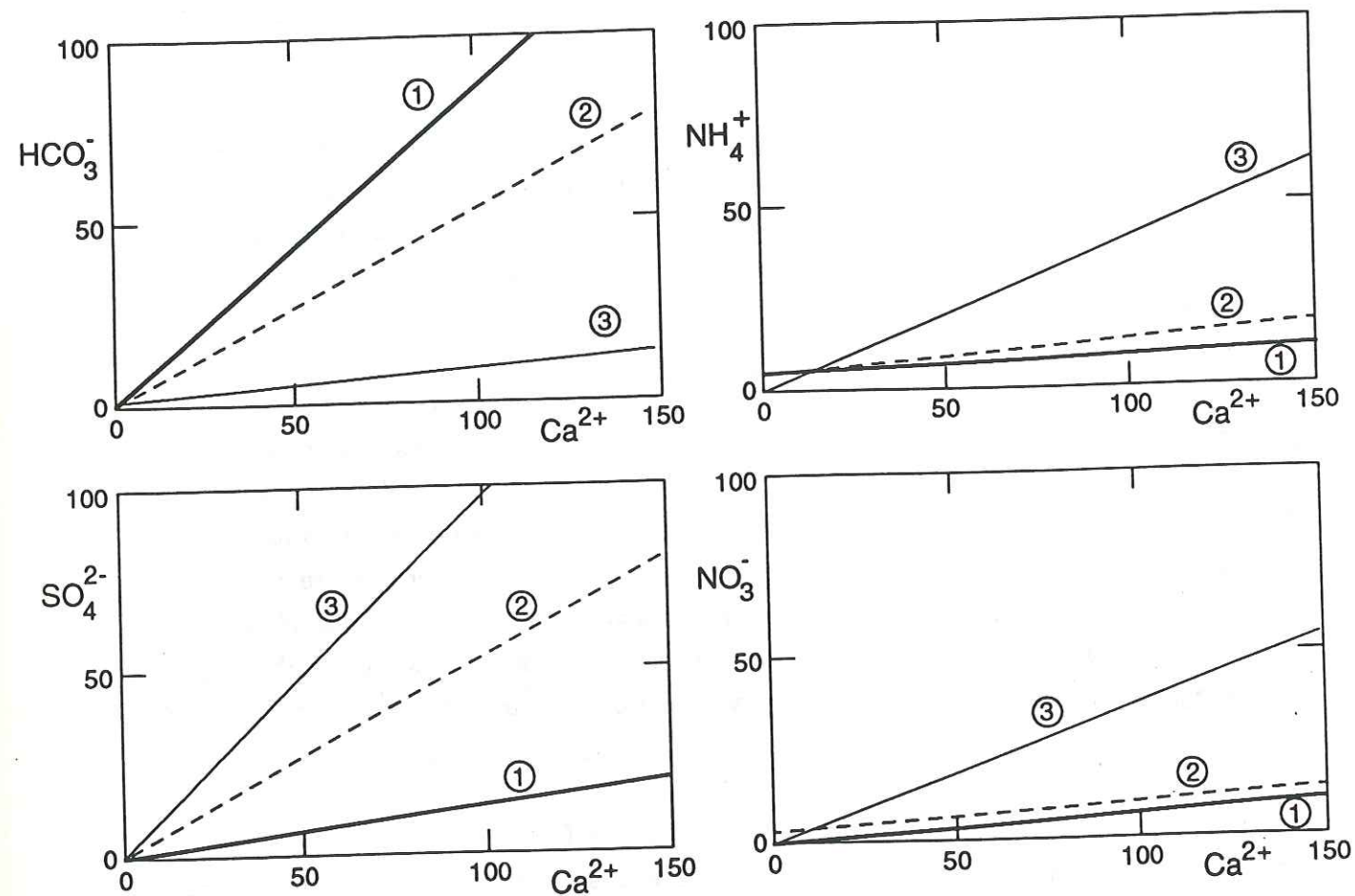


Figure 7.12 : Pentas des droites de regression linéaire de  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , et  $\text{NH}_4^+$  avec  $\text{Ca}^{2+}$  (cf Figure 7.11), dans les cas de neutralisation faible (1), moyenne (2) et importante (3).

qui permettrait de neutraliser l'acidité sulfurique, favorisant alors la formation de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

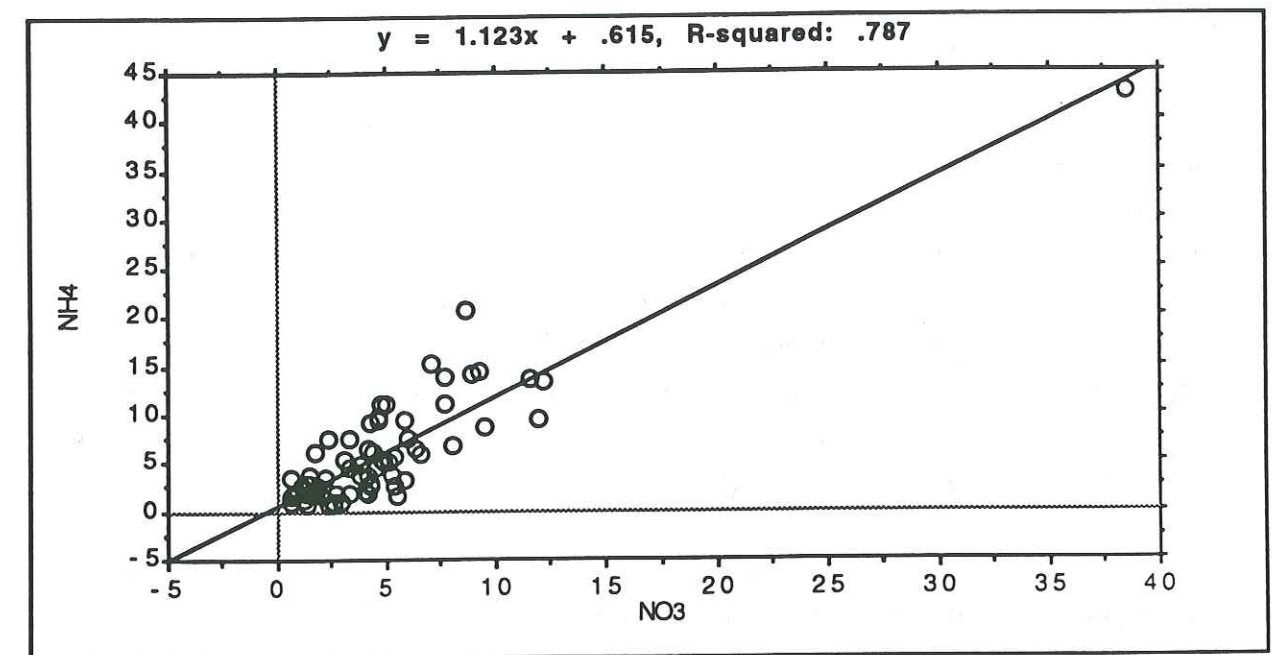


Figure 7.13 : Concentrations de  $\text{NH}_4^+$  en fonction de celles de  $\text{NO}_3^-$ , échantillons alcalins, ensemble des carottages, (unités :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ).

Ces résultats montrent de façon qualitative les interactions entre les poussières minérales basiques ( $\text{CaCO}_3$ ) et les composés atmosphériques acides ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ). Nous verrons que les acides organiques ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCOOH}$ ) réagissent également à ces conditions alcalines (Chapitre 8). Ainsi, une partie du dépôt de ces composés acides se fait en association avec le  $\text{Ca}^{2+}$ , ce qui explique le déséquilibre entre les charges ioniques moyennes des cations et anions acides observé sur la figure 6.14..

A partir de ces résultats, il nous est relativement difficile de détailler les mécanismes de ces réactions acide/base : réactions à la surface des particules ou à l'intérieur des gouttelettes nuageuses alcalines ? Adsorption de  $\text{SO}_2$  puis oxydation en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou adsorption directe de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou de  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  ? De même, les situations météorologiques entraînant le transport des poussières sahariennes sont très différentes en ce qui concerne le temps de transport, le trajet (long parcours au dessus d'un océan, influence de régions industrialisées) et le mode de transport (associé ou non à un système nuageux), et chaque cas est à traiter comme un cas particulier.



Ces associations de composés acides d'origine naturelle ou anthropique et de poussières minérales alcalines ont souvent été observées dans les régions significativement influencées par ces apports minéraux. Ainsi, les composés soufrés ( $\text{SO}_2$  ou sulfate en excès) sont très réactifs avec les poussières minérales basiques (Darzi et Winchester, 1982 ; Andreae et al, 1986 ; Talbot et al, 1986 ; Sievering, 1987 ; Iwasaka et al, 1988 ; Winchester et Wang, 1989 ; Okada et al, 1990 ; Li et Winchester, 1990 ; Levin et al, 1990 ; Ganor et al, 1991). Les poussières minérales permettent également le transport longue distance du nitrate (Wolff, 1984 ; Talbot et al, 1986 ; Legrand et al, 1988 ; Ganor et Pueschel, 1988 ; Prospero et Savoie, 1989 ; Lyons et al, 1991), et de certains composés d'origine anthropique comme le plomb (Ganor et al, 1991) ou le vanadium (Chen et Duce, 1983). Ces nombreuses études montrent toutes des relations qualitatives et suggèrent différents mécanismes de réactions acide/base : interactions entre  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{CaCO}_3$  à l'intérieur du nuage (Andreae et al, 1986), adsorption de  $\text{SO}_2$  à la surface des particules minérales puis oxydation en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ou adsorption directe de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Winchester et Wang, 1989 ; Li et Winchester, 1990), dissolution de  $\text{SO}_2$  et oxydation en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ou dissolution directe de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans une pellicule liquide enrobant les particules de poussière (Iwasaka et al, 1988 ; Okada et al, 1990), réactions hétérogènes de  $\text{HNO}_3$  et  $\text{NO}_2$  à la surface des aérosols minéraux basiques (Wolff, 1984 ; Ganor et Pueschel, 1988 ; Mamane et Gottlieb, 1990).

Ainsi, comme les composés d'origine acide sont susceptibles de réagir avec les poussières minérales basiques par réaction de neutralisation acide/base, nos résultats montrent clairement que les apports sahariens contribuent à augmenter non seulement le dépôt de  $\text{SO}_4^{2-}$  comme cela a été préalablement suggéré (Wagenbach et al, 1988 ; Ronseaux et Delmas, 1988 ; Delmas, 1989), mais également ceux de  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NH}_4^+$ .

### 3.2. Neutralisation de l'acidité stockée dans le manteau neigeux.

Bien que les poussières sahariennes alcalines sont plus ou moins neutralisées pendant leur transport, elles constituent des apports de carbonates importants, susceptibles de neutraliser dans un second temps, au moment de la fonte estivale, l'acidité stockée tout au long de la période d'accumulation dans le manteau neigeux.

Nous avons extrait du tableau 6.10., pour chacun des carottages, les charges ioniques en  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , et calculé la capacité théorique de neutralisation de l'acidité par les carbonates ( $\text{HCO}_3^-/\text{H}^+$ ) au moment de la fonte estivale (Tableau 7.6.).

	$\text{H}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{HCO}_3^-/\text{H}^+$	$\text{HCO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$
LG 89	4,01	14,02	5,66	1,41	0,40
LG 90	7,57	11,43	2,61	0,34	0,23
LG 91	9,54	23,56	14,36	1,51	0,61
AH 89	3,76	14,05	4,54	1,21	0,32
AH 90	6,15	9,60	2,72	0,44	0,28
AH 91	6,73	7,72	3,20	0,48	0,41
T 89	5,14	5,83	0,46	0,09	0,08
T 90	5,80	15,00	6,31	1,09	0,42
T 91	7,52	8,40	1,96	0,26	0,23
C 89	8,44	7,79	0,03	0	0
C 90	15,76	11,01	0,28	0,02	0,03
C 91	12,85	6,68	0,49	0,04	0,07

Tableau 7.6 : Charges ioniques ( $\text{meq.m}^{-2}$ ) à la fin de la période d'accumulation (cf Tableau 6.10). (LG : La Grave, AH : Alpe d'Huez, T : Tignes, C : Chamonix).

Du fait du caractère ponctuel des apports de poussières sahariennes, et de la variabilité des mécanismes de neutralisation des carbonates pendant le transport, les charges ioniques de  $\text{HCO}_3^-$  ont une très grande variabilité interannuelle pour chacun des sites, ou spatiale pour chacune des années.

Les apports sahariens qui ne représentent en général que de 10 à 35% de la lame d'eau totale (Tableau 7.5.) sont capables de neutraliser parfois complètement (La Grave 89 et 91, Alpe d'Huez 89, Tignes 90), ou partiellement l'acidité stockée dans le reste du manteau neigeux.

Les apports de carbonates ont été négligeables à Chamonix pour les trois années étudiées, et la capacité de neutralisation de l'acidité pour ce site est presque nulle (Tableau 7.6.), alors que la quantité d'acidité accumulée y est supérieure qu'aux autres



sites (Tableau 6.11.).

Cette capacité de neutralisation reste une grandeur théorique qui trouverait un sens pratique si l'on faisait fondre complètement le manteau neigeux, ce qui n'est pas le cas puisque les sites étudiés sont en zone d'accumulation de glaciers alpins. La fonte qui débute à la fin du printemps et en été s'apparente à une percolation limitée, mais qui permet l'élution des espèces ioniques (voir Chapitre 4, 1.3.). L'efficacité de la neutralisation de l'acidité du manteau neigeux par des poussières minérales dépend en partie, de la distribution de ces particules dans le manteau (Delmas, 1989). Pour les deux saisons 1989/90 et 1990/91, les apports sahariens ont eu lieu principalement en Mars, période qui marque à peu près la fin des conditions d'hiver, et les échantillons les plus acides correspondent à la neige du printemps (voir Chapitre 6, 2.). De plus, il est assez courant de trouver des poussières minérales dans la partie inférieure du manteau neigeux (fin de l'été, automne). On peut donc penser que la percolation notamment des couches de surface les plus acides, à travers tout le manteau neigeux contenant plusieurs strates de poussières minérales basiques permettra, au moins en partie, la neutralisation de l'acidité stockée pendant l'hiver et le printemps.

#### 4. Variations spatiales des apports de poussières sahariennes : le cas de Chamonix.

L'objectif de cette partie n'est pas d'étudier en détail les variations spatiales des événements sahariens au niveau des Alpes Françaises, mais d'expliquer les différences de comportement des sites étudiés, et en particulier, le cas de Chamonix.

En effet, si les conditions météorologiques favorables au transport de poussières depuis le nord de l'Afrique permettent d'expliquer des différences de dépôts d'un massif alpin à un autre, ou plus localement d'un versant à un autre d'un même massif, il apparaît que les principaux événements sahariens affectent la plupart de l'arc alpin, comme dans le cas du 20-23 Mars 1990 (Schwikowski et al, 1992) ou du 5-8 Mars 1991 (Maupetit et al, 1992a). C'est ainsi un petit nombre d'événements importants (de 1 à 3 pour ces 3 années étudiées) qui déterminera les apports de  $\text{Ca}^{2+}$  et de  $\text{HCO}_3^-$  d'origine saharienne sur les glaciers alpins.

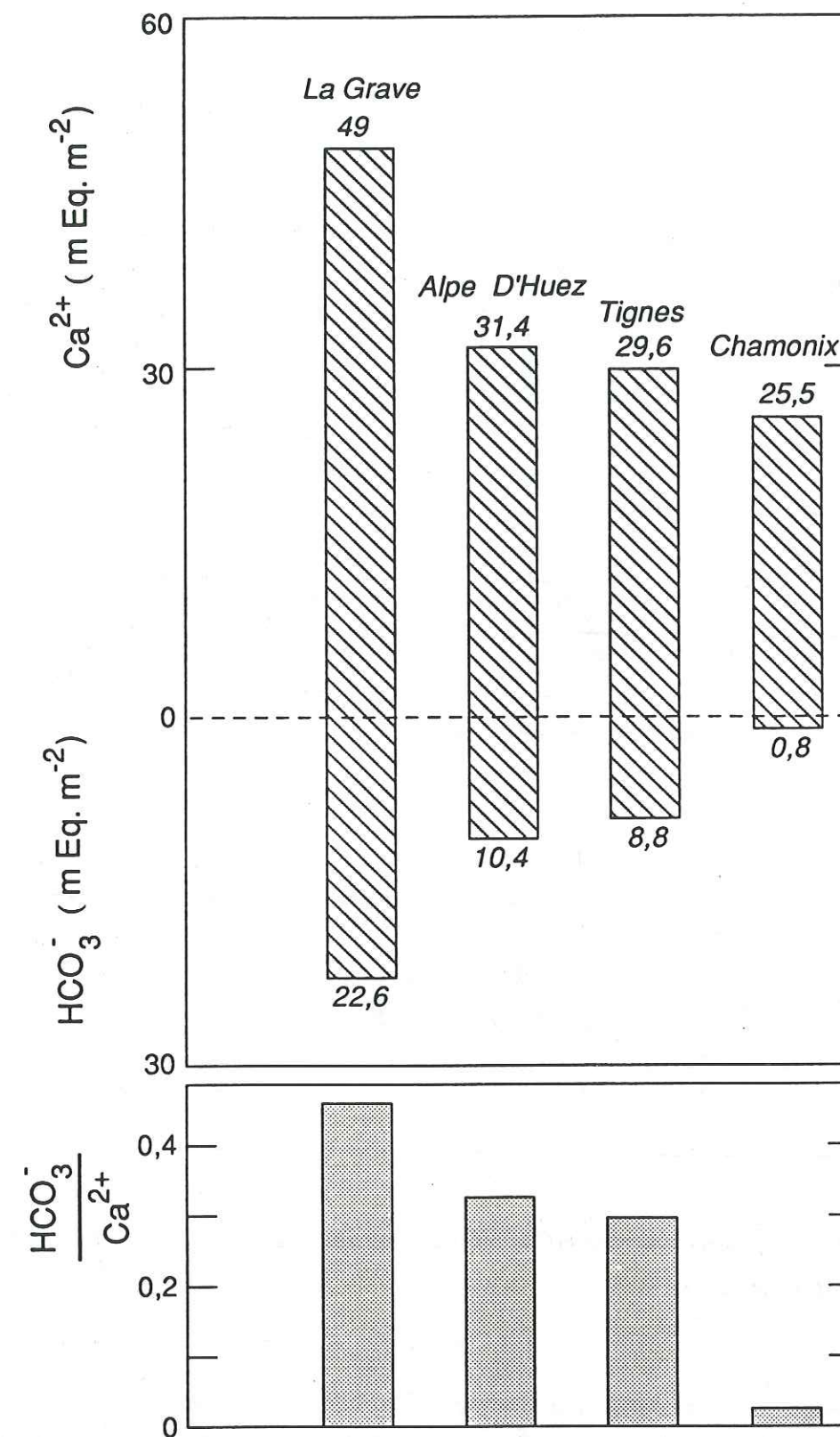


Figure 7.14 : Somme des charges ioniques (meq.m<sup>-2</sup>) de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{HCO}_3^-$  sur chacun des sites pour les trois années d'étude, et rapport ( $\text{HCO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$ ) de ces charges.



Malgré les variations interannuelles sur chacun des sites, les apports de poussières sahariennes ne sont pas systématiquement différents à La Grave, l'Alpe d'Huez, Tignes et Chamonix si l'on se réfère à  $\text{Ca}^{2+}$ , alors que Chamonix a un caractère particulier en ce qui concerne  $\text{HCO}_3^-$ . En effet, si l'on somme les charges de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{HCO}_3^-$  déposées pendant les trois saisons étudiées (Figure 7.14.), on s'aperçoit que La Grave est le site le plus exposé aux événements sahariens, ce qui peut s'expliquer par un lessivage plus important sur le massif des Ecrins dans le cas des apports de sud et sud-est, et que le site de Chamonix subit globalement les mêmes apports de calcium que l'Alpe d'Huez et Tignes. Ainsi, si l'impact des apports de poussières sahariennes n'est pas moins important à Chamonix, celles-ci y arrivent sous une forme complètement neutralisée. La neutralisation des carbonates est également importante au Col du Dôme (Figure 7.15.), ce phénomène semble donc affecter globalement le massif du Mont Blanc.

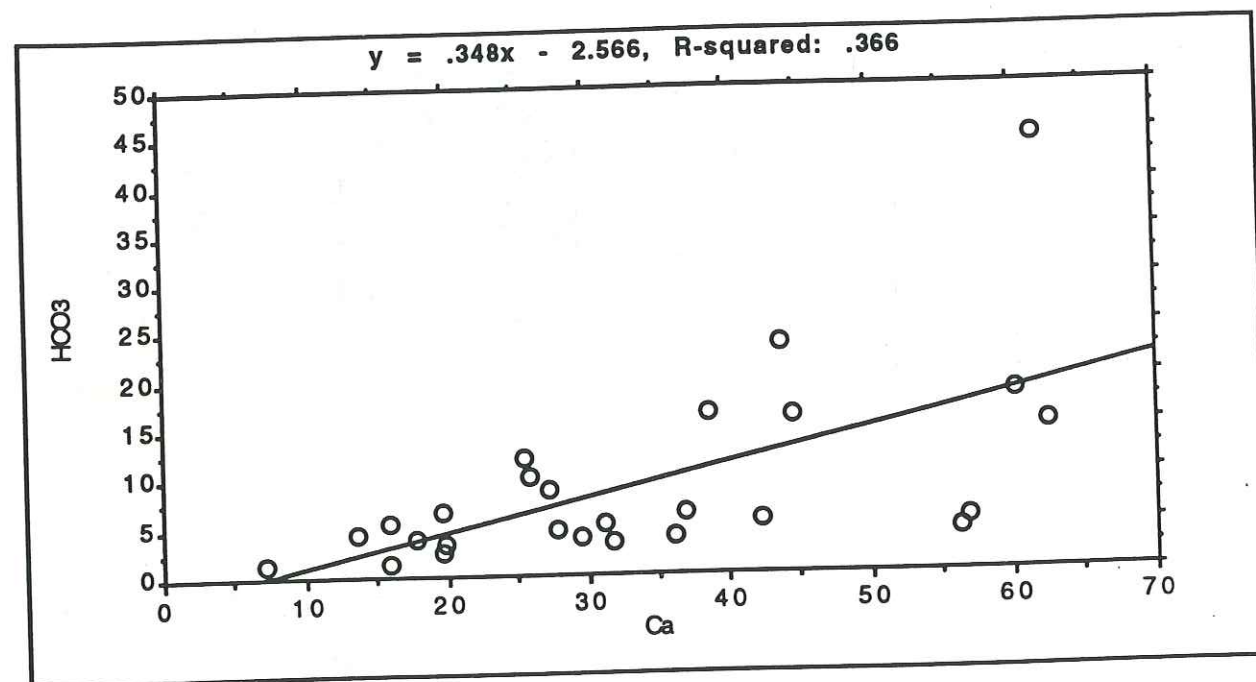


Figure 7.15 : Concentrations de  $\text{HCO}_3^-$  en fonction de celles de  $\text{Ca}^{2+}$  dans la carotte du Col du Dôme, (unités :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ).

Nous pensons qu'au moment de l'arrivée des événements sahariens, c'est le transfert vertical par soulèvement frontal (Whelpdale et Moody, 1990) des masses d'air localement plus polluées dans la région de Chamonix (voir Chapitre 6, 4.) qui permet cette neutralisation presque complète des carbonates.

Ces observations de faibles quantités de  $\text{HCO}_3^-$  dans la neige du massif du Mont Blanc supportent l'hypothèse d'une source locale de pollution plus importante dans la région de Chamonix (voir Chapitre 6, 4.), et des mécanismes atmosphériques de neutralisation acide/base des poussières minérales carbonatées.

## 5. Conclusions

Les apports de poussières minérales basiques originaires du Nord-Ouest de l'Afrique (Sahara) affectent les hautes régions alpines de façon sporadique mais importante. Ces apports sont caractérisés par des très fortes concentrations de calcium et de carbonate dans la neige, qui est alors alcaline ( $5,65 < \text{pH} < 7,8$ ).

Les analyses minéralogiques de ces poussières ont confirmé la présence de particules insolubles souvent utilisées comme "traceurs" sahariens (palygorskite, kaolinites). Les trajectographies de masses d'air ont montré les différentes situations de transport de ces poussières vers l'Europe de l'Ouest : transport indirect (anticyclonique) ou direct (dépressionnaire). Les arrivées de ces poussières sahariennes ont eu lieu surtout au printemps (Mars 1990 et 1991) et en été, mais rarement en hiver.

Pour certains événements, la présence de microsuies, ou de fortes concentrations de sulfate et de nitrate suggèrent des interactions de type acide/base pendant le transport, dues au mélange partiel des masses d'air sahariennes avec des masses d'air de régions polluées. En fait, nous avons pu montrer un phénomène de neutralisation progressive des carbonates par l'acide sulfurique et dans une moindre mesure par l'acide nitrique. Ainsi, les apports minéraux sahariens contribuent à augmenter significativement le dépôt de  $\text{SO}_4^{2-}$ , de  $\text{NO}_3^-$  et de  $\text{NH}_4^+$ .

De plus, après leur dépôt, les poussières minérales sahariennes basiques sont encore susceptibles de neutraliser (parfois complètement) l'acidité stockée dans le manteau neigeux, au moment de la fonte estivale.

Enfin, les poussières minérales se déposant dans le massif du Mont Blanc sont presque toujours totalement neutralisées (absence de carbonate au Col du Midi), ce qui supporte l'hypothèse d'une source locale de pollution plus importante dans la région de Chamonix, et des réactions atmosphériques de neutralisation acide/base.



**CHAPITRE 8 :**  
**Les acides organiques dans la neige alpine**



## CHAPITRE 8 : LES ACIDES ORGANIQUES DANS LA NEIGE ALPINE

Les acides carboxyliques, et en particulier les acides acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) et formique ( $\text{HCOOH}$ ) ont été récemment reconnus comme des composés troposphériques très importants. Ils entrent notamment dans la composition chimique des précipitations en région de bruit de fond (Galloway et al, 1982) où ils représentent un pourcentage significatif de l'acidité libre mesurée (Keene et al, 1983), et en Amérique du nord (Keene et Galloway, 1984 ; 1986 ; 1988 ; Norton, 1985 ; Talbot et al, 1988 ; Gunz et Hoffmann, 1990).

La décomposition photochimique des hydrocarbures naturels, et principalement de l'isoprène (Jacob et Wofsy, 1988), l'oxydation en phase liquide du formaldéhyde (Chameides et Davis, 1983 ; Jacob, 1986) et l'émission directe par la végétation (Keene et Galloway, 1986 ; 1988) et par les fourmis (Graedel et Eisner, 1988) sont considérées comme les principales sources d'acide formique. Alors que la décomposition de l'isoprène ne contribuerait pas significativement à sa formation (Jacob et Wofsy, 1988), l'acide acétique serait principalement émis directement soit par la végétation (Keene et Galloway, 1986 ; 1988 ; Talbot et al, 1988), soit éventuellement par les activités anthropiques (Talbot et al, 1988 ; Puxbaum et al, 1988).

Les acides formique et acétique ont été également identifiés et mesurés en phase gazeuse en Allemagne (Hartmann et al, 1989) et en Autriche (Puxbaum et al, 1988 ; Winiwarter et al, 1990). En été, ils représenteraient en pourcentage les principaux composés gazeux acides dans la haute troposphère alpine (Winiwarter et al, 1990). Ainsi ils ont été suspectés de faire partie de la composition chimique de la neige alpine, notamment afin d'expliquer une déviation de la balance ionique (déficit anionique du fait d'anions non mesurés)(voir par exemple : Delmas, 1989 ; Puxbaum et al, 1991).

Une technique non contaminante d'analyse par chromatographie ionique des ions acétate et formate à de très bas niveaux de concentration ayant été mise au point au LGGE (Saigne et al, 1987 ; Feniet, 1990), et améliorée en ce qui concerne les prélèvements sur le terrain à l'aide des flacons de verre (voir Chapitre 3, 1.2.), il nous a été possible de mesurer les acides organiques dans les échantillons de neige fraîche prélevés à La Grave, et ainsi de répondre à la question: les acides formique et acétique contribuent-ils de façon significative à l'acidité de la neige alpine ?



## 1. Problème de la stabilité des acides organiques dans la neige.

Les premières analyses par chromatographie ionique "in-situ" au Groënland ont révélé que les acides formique et acétique n'étaient pas des composés stables dans la neige, et qu'après prélèvement, leurs concentrations étaient susceptibles de se modifier, soit par dégazage direct, soit par photolyse (M. Legrand, communication personnelle). Il est donc nécessaire de prélever les échantillons le plus tôt possible après une chute de neige, ce que nous avons essayé de faire au mieux pendant les deux saisons de prélèvement de neige fraîche à La Grave, de réaliser l'échantillonnage avec des flacons de verre (non contaminant) hermétiques (voir Chapitre 3, 1.2.), et d'analyser au plus vite ces échantillons après leur prélèvement.

Nous avons testé la stabilité des acides organiques dans les flacons de verre Schott pendant une durée de 10 jours, intervalle de temps maximum entre le prélèvement et l'analyse de nos échantillons (généralement analysés entre 1 et 3 jours après leur prélèvement), en échantillonnant plusieurs fois une même couche de neige, et en l'analysant après plusieurs jours (Figure 8.1.).

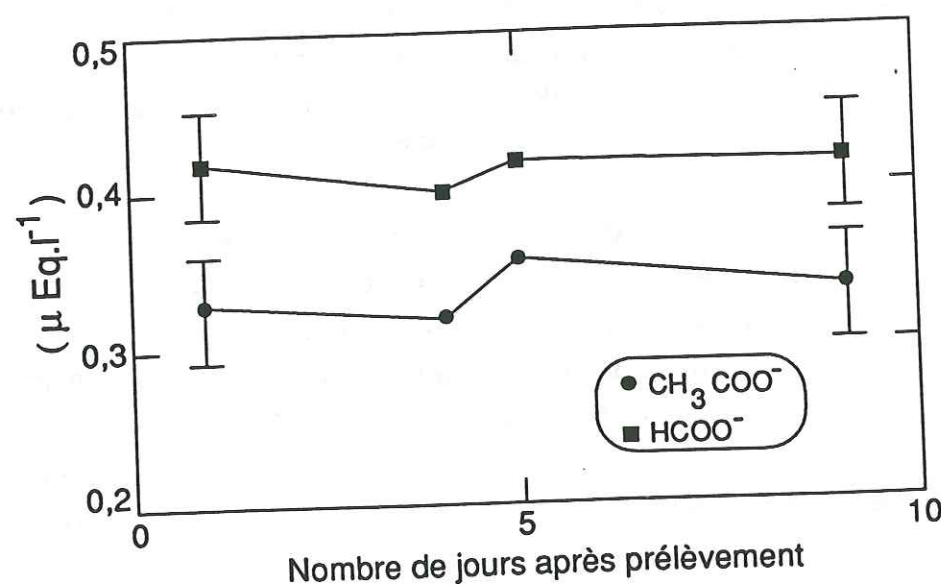


Figure 8.1 : Concentrations de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{HCOO}^-$  dans des échantillons identiques prélevés et stockés dans des flacons de verre, et analysés plusieurs jours après leur prélèvement.

On voit que ce système d'échantillonnage est satisfaisant et permet une analyse au moins jusqu'à une dizaine de jours après le prélèvement, sans que les concentrations des acides acétique et formique ne soient modifiées (contamination par le flacon, pertes éventuelles). Les faibles variations observées sont attribuables soit à l'erreur analytique, soit plus vraisemblablement à une dispersion inhérente au prélèvement (covariations de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{HCOO}^-$ ) du fait de la difficulté à prélever rigoureusement plusieurs fois la même couche de neige.

## 2. Niveaux de concentration de $\text{CH}_3\text{COO}^-$ et $\text{HCOO}^-$ dans la neige alpine.

Nous avons donc mesuré  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{HCOO}^-$  dans les échantillons de neige fraîche prélevés à La Grave en 1989/90 et 1990/91 et dans la carotte du Col du Dôme (seulement  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ).

Pour les échantillons acides, non perturbés par les apports sahariens, les concentrations de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{HCOO}^-$  sont assez basses (Tableau 8.1.), et surtout, elles sont très peu variables (Figure 8.2 a,b). En effet, si ces concentrations moyennes sont d'environ  $0,6 \mu\text{eq.l}^{-1}$  pour chacun des ions (Tableau 8.1.), on remarque que contrairement aux autres ions mesurés, dont les concentrations peuvent varier d'un ordre de grandeur (voir par exemple la Figure 5.1.), les concentrations de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{HCOO}^-$  dans la neige alpine acide sont remarquablement stables. Ce caractère particulier des acides organiques dans la neige acide est souligné pour l'échantillonnage de neige fraîche 90 par les très faibles coefficients de corrélation du formate et de l'acétate avec tous les autres éléments (la seule corrélation significative existe entre  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{HCOO}^-$  avec un coefficient de 0,653), et par l'analyse en composantes principales (ACP) (Tableau 8.2.). Cette ACP regroupe dans le premier facteur (qui explique 51,5% de la variance) les éléments d'origine marine ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) et terrigène ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), dans le second (21% de la variance) les éléments participant au bilan d'acidité ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), et enfin dans le troisième facteur (9% de la variance)  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{HCOO}^-$ , qui ne varient donc en relation avec aucune des composantes marine, terrigène ou acide de la précipitation alpine.



	Fraîche 90	Fraîche 91	Col du Dôme
$H^+$	$5,34 \pm 5,94$	$6,31 \pm 6,37$	$6,42 \pm 7,46$
$(CH_3COO^-)_T$	$0,61 \pm 0,24$	$0,51 \pm 0,46$	$0,55 \pm 0,30$
$(CH_3COO^-)_D$	0,47	0,37	0,40
% $(CH_3COO^-)_D/H^+$	8,8	5,9	6,2
$(CH_3COOH)_{Aq}$	0,14	0,14	0,15
$(CH_3COOH)_{Gaz}$	0,016	0,016	0,017
$(HCOO^-)_T$	$0,58 \pm 0,28$	$0,65 \pm 0,79$	
$(HCOO^-)_D$	0,56	0,63	
% $(HCOO^-)_D/H^+$	10,5	10	
$(HCOOH)_{Aq}$	0,02	0,02	
$(HCOOH)_{Gaz}$	0,004	0,004	

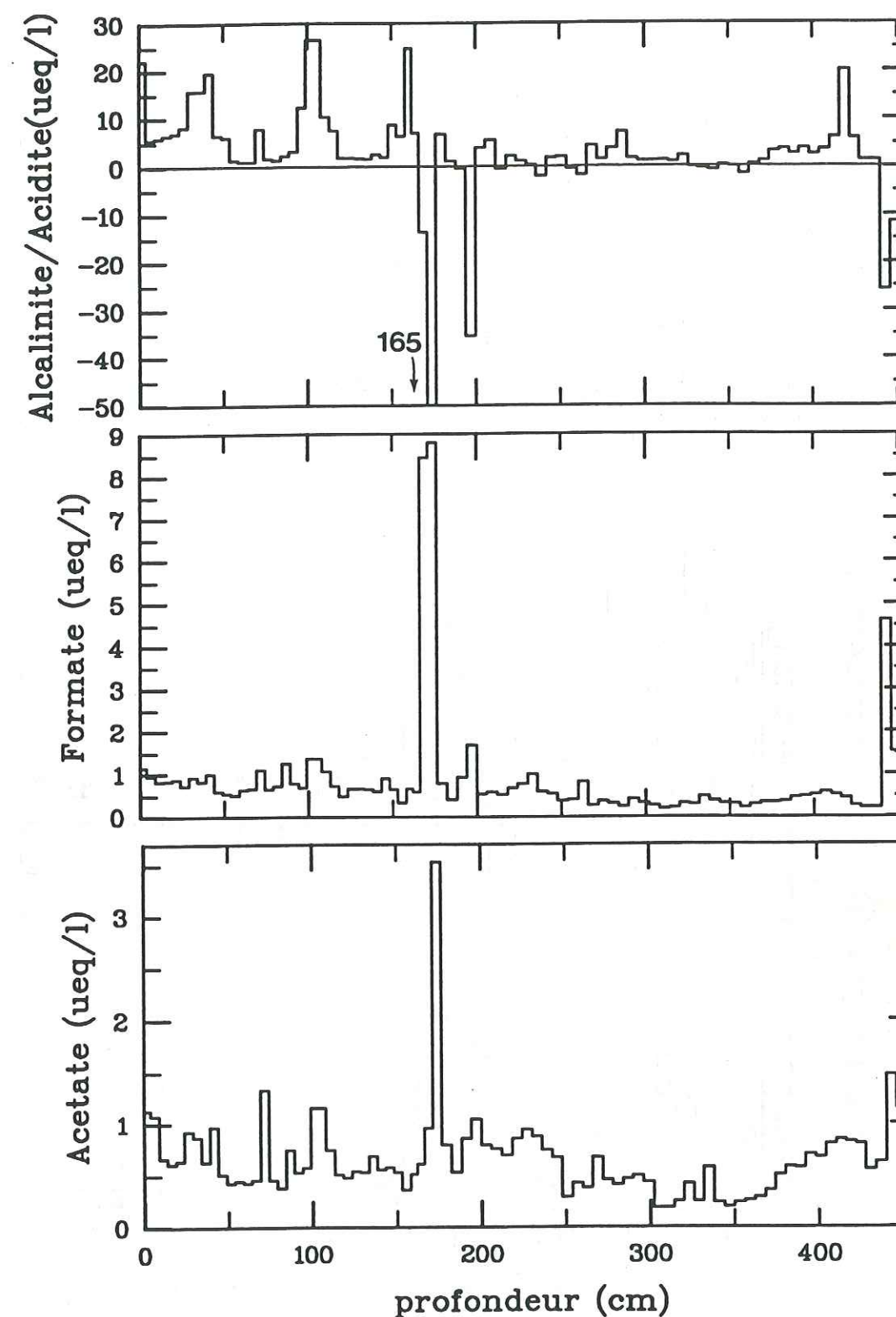
**Tableau 8.1 :** Echantillons acides, neige Fraîche 90 et 91 à La Grave, et Col du Dôme. Moyennes ( $\mu eq.l^{-1}$ ) de  $H^+$ , des concentrations mesurées  $(RCOO^-)_T$ , de leur fraction dissociée  $(RCOO^-)_D$ , de leur contribution à l'acidité libre (%), de leur fraction non dissociée  $(RCOOH)_{Aq}$  et des concentrations en phase gazeuse (ppbv) à l'équilibre  $(RCOOH)_{Gaz}$  pour les acides acétique et formique.

Les concentrations de  $HCOO^-$  rapportées ici sont en très bon accord avec les seules mesures préalablement disponibles pour la neige alpine (Neftel et al, 1987).

La contribution des acides organiques (notés  $RCOOH$ ) à l'acidité libre mesurée est calculée en estimant la fraction dissociée de ces acides  $(RCOO^-)_D$  d'après la formule :

$$(RCOO^-)_D = [(10^{-pK_a}/10^{-pH}) \cdot (RCOO^-)_T] / [1 + (10^{-pK_a}/10^{-pH})] \quad (44)$$

où  $(RCOO^-)_T$  représente la concentration totale mesurée par chromatographie ionique, et avec les valeurs de  $pK_a$  de 3,75 et 4,76 pour  $HCOOH$  et  $CH_3COOH$  respectivement (Keene et Galloway, 1984).



**Figure 8.2 a :** Concentrations de  $H^+/HCO_3^-$ ,  $HCOO^-$  et  $CH_3COO^-$  dans les échantillons de neige fraîche en 1990 à La Grave, chutes de neige cumulées. (unités :  $\mu eq.l^{-1}$ ).



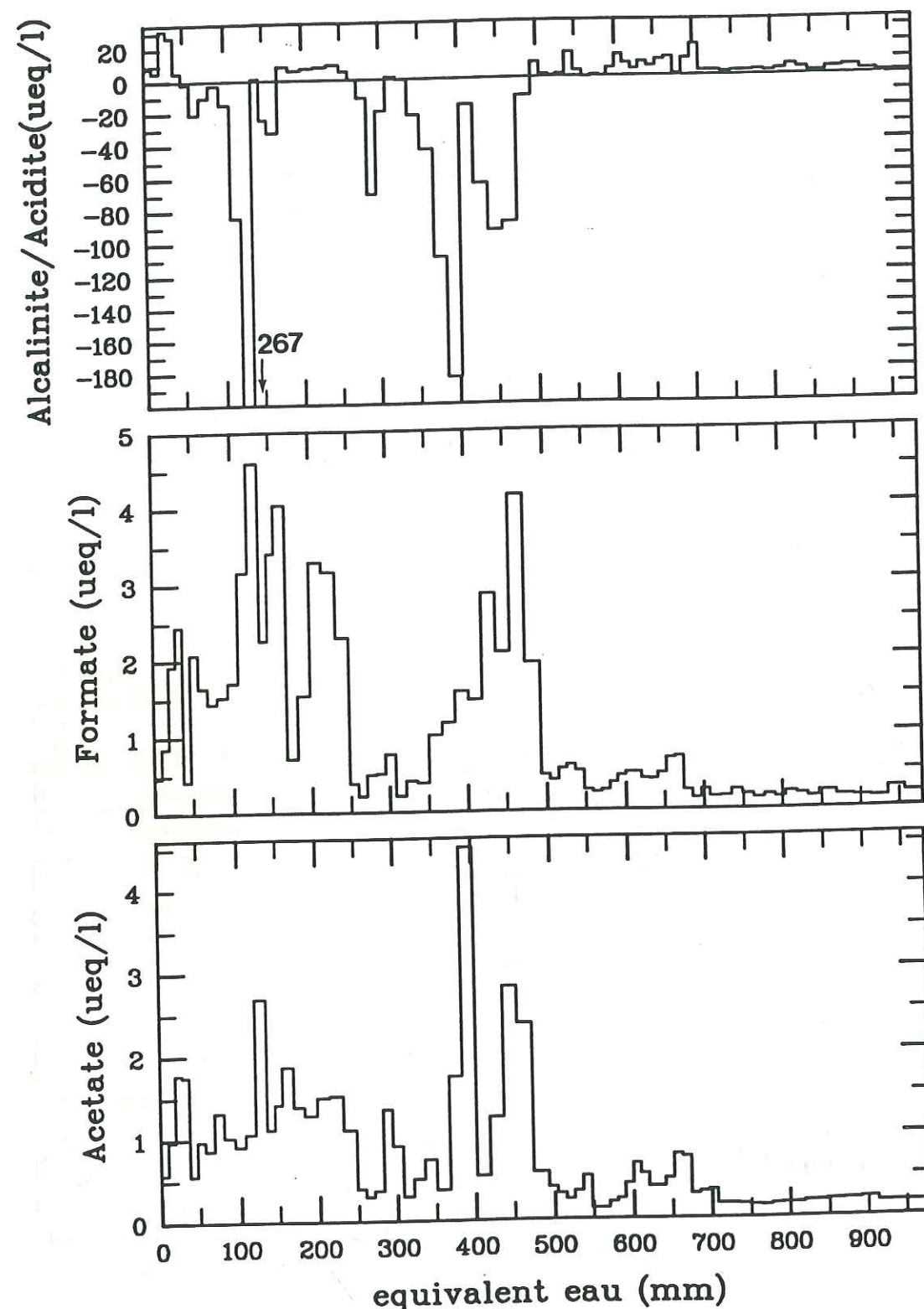


Figure 8.2 b : Concentrations de  $H^+/HCO_3^-$ ,  $HCOO^-$  et  $CH_3COO^-$  dans les échantillons de neige fraîche en 1991 à La Grave, chutes de neige cumulées. (unités :  $\mu eq.l^{-1}$ ).

	F1	F2	F3	$h^2$	$\sigma_s$
$Na^+$	0,930	-0,089	0,093	0,881	0,042
$NH_4^+$	0,528	0,683	0,257	0,811	0,053
$K^+$	0,689	0,503	0,090	0,736	0,063
$Mg^{2+}$	0,980	0,077	0,032	0,967	0,022
$Ca^{2+}$	0,669	0,532	-0,151	0,753	0,061
$H^+$	-0,061	0,859	0,384	0,890	0,041
$CH_3COO^-$	0,244	0,218	0,833	0,801	0,055
$HCOO^-$	0,036	0,277	0,867	0,830	0,051
$Cl^-$	0,934	0,024	0,043	0,874	0,044
$NO_3^-$	0,150	0,881	0,133	0,816	0,053
$SO_4^{2-}$	0,303	0,752	0,383	0,804	0,054
% Var.	51,5	21	9,2		
Eigenval.	6,18	2,52	1,11		

Tableau 8.2 : Echantillons acides, neige fraîche 90, La Grave.

"Scores", % de variance expliquée et eigenvalue pour chacun des facteurs, communalité ( $h^2$ ) et erreur standard ( $\sigma_s$ ) pour chacune des variables (voir les détails concernant l'ACP dans le Chapitre 6, 1.2.1.).

Ainsi, les contributions moyennes des acides organiques à l'acidité libre mesurée (calculées d'après les concentrations moyennes) sont d'environ 10% pour l'acide formique et de 6 à 9% pour l'acide acétique, soit une contribution moyenne totale d'environ 15 à 20% (Tableau 8.1.).

Les seules variations importantes de  $HCOO^-$  et  $CH_3COO^-$  sont observées dans le cas des échantillons alcalins (on retrouve sur la Figure 8.2 a, l'événement saharien des 20-23 Mars 1990, et sur la Figure 8.2. b, ceux des 5-8 Mars 1991 et 24-25 Mars 1991) pour lesquels, les concentrations des acides formique et acétique augmentent considérablement (de 0,5 à 8,5  $\mu eq.l^{-1}$  et de 0,5 à 4,5  $\mu eq.l^{-1}$  respectivement).



### 3. Problème de l'incorporation des acides organiques dans la neige.

La covariance des concentrations de  $\text{HCOO}^-$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  suggère que l'incorporation des acides organiques dans la précipitation est influencée par le même phénomène, qui serait dépendant du pH. En effet, nous avons regroupé les deux échantillonnages de neige fraîche à La Grave en 1990 et 1991, et calculé le pH de la précipitation, en résolvant l'équation (21) dans le cas des échantillons alcalins (Figure 8.3.). On observe très nettement que les concentrations de  $\text{HCOO}^-$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  augmentent quand le pH augmente, cet effet ayant plus d'amplitude pour  $\text{HCOO}^-$ .

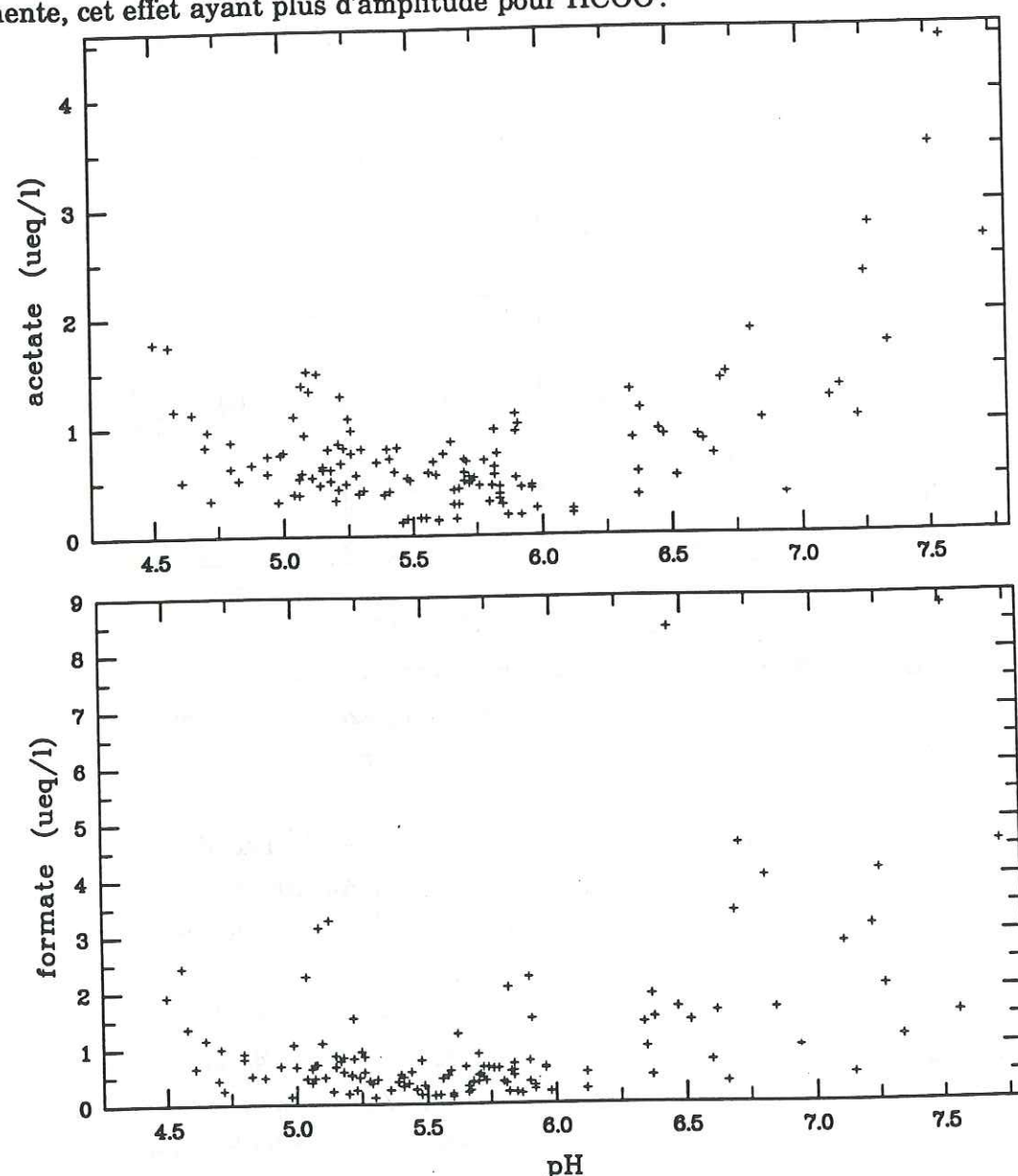


Figure 8.3 : Concentrations de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{HCOO}^-$  ( $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ) en fonction du pH de la neige, échantillonnages de neige fraîche en 1990 et 1991 à La Grave.

Ces observations sont en accord avec les diagrammes de spéciation de  $\text{HCOOH}$  et  $\text{CH}_3\text{COOH}$  dans les gouttelettes nuageuses (Figure 8.4.), qui montrent que pour un pH supérieur à 5, les acides organiques sont principalement en phase liquide sous forme dissociée ( $\text{RCOO}^-$ ), alors que pour un pH inférieur à 5, ils seront plutôt sous forme gazeuse ( $\text{RCOOH}$ )<sub>gaz</sub>.

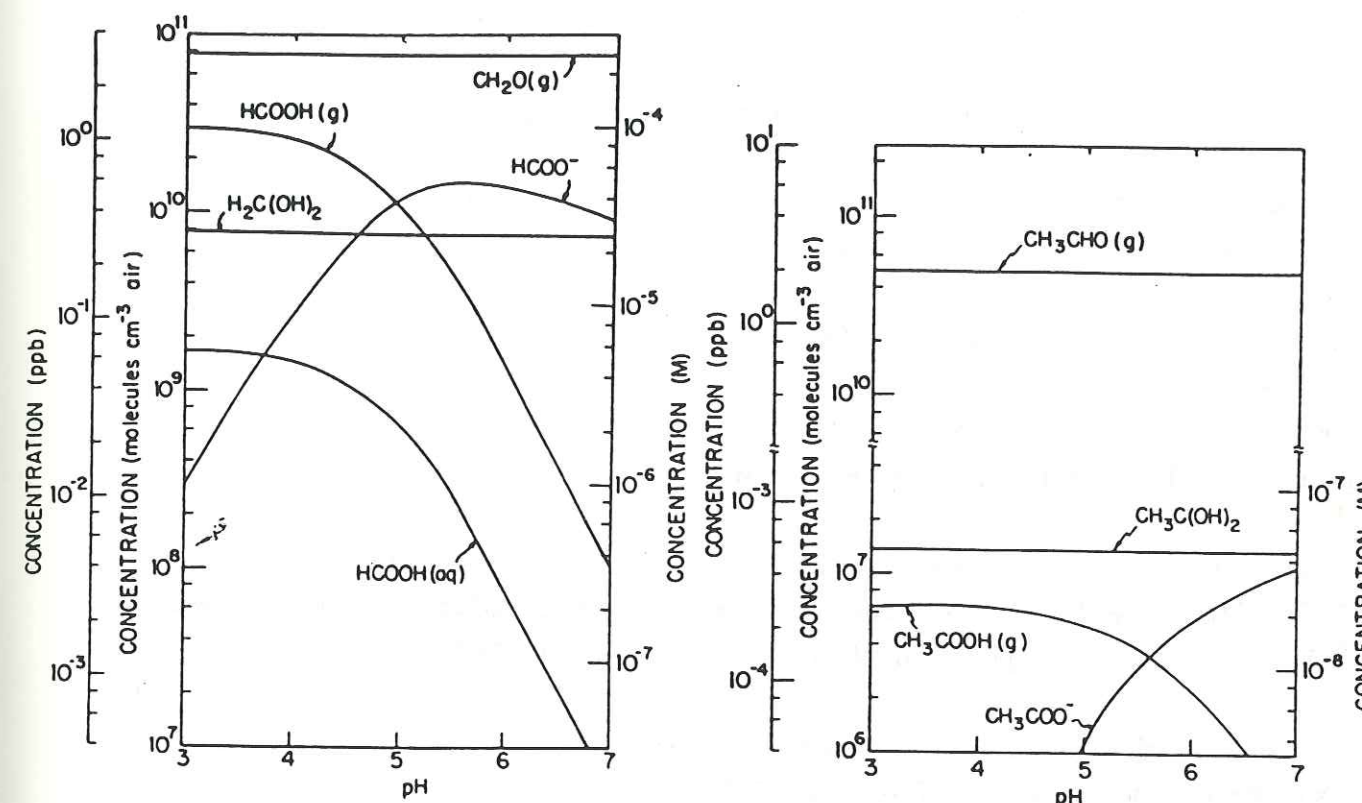


Figure 8.4 : Diagrammes de spéciation de  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  et  $\text{CH}_3\text{COOH}$  en fonction du pH des gouttelettes nuageuses (d'après Jacob et Wofsy, 1988).

Nous soulevons ici le problème de l'incorporation de ces acides organiques dans la neige. Ces composés gazeux sont très solubles et peuvent se dissoudre dans les gouttelettes nuageuses selon la loi de Henry. Ainsi, des concentrations importantes de  $\text{HCOO}^-$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ont été mesurées dans l'eau liquide de brouillard ou de nuages de régions plus ou moins polluées (Winiwarter et al, 1988 ; Munger et al, 1989), permettant des calculs d'équilibre entre les phases liquide et gazeuse (Winiwarter et al, 1988). Ce type de calcul,



appliqué aux concentrations atmosphériques mesurées dans l'atmosphère alpine (Winiwarter et al, 1990), conduit à une concentration de 60  $\mu\text{eq.l}^{-1}$  d'acides organiques dans l'eau du nuage, ce qui permet par ailleurs de rétablir l'équilibre ionique de la précipitation (Puxbaum et al, 1991). A l'inverse, on peut calculer les concentrations en phase gazeuse en équilibre avec les concentrations mesurées dans la précipitation (Keene et Galloway, 1986).

La relation entre les différentes espèces des acides organiques s'exprime :

$$(\text{RCOO}^-)_T = (\text{RCOO}^-)_D + (\text{RCOOH})_{Aq} \quad (45)$$

avec les mêmes définitions que précédemment,  $(\text{RCOOH})_{Aq}$  représente la fraction dissoute non dissociée. L'équilibre selon la loi de Henry permet d'écrire :

$$K_H = (\text{RCOOH})_{Aq} / (\text{RCOOH})_{Gaz} \quad (46)$$

où  $K_H$  est la constante de Henry, et  $(\text{RCOOH})_{Gaz}$  la concentration en phase gazeuse en équilibre avec la concentration en phase liquide.

Nous avons donc calculé d'après les valeurs moyennes mesurées  $(\text{RCOO}^-)_T$ ,  $(\text{RCOOH})_{Aq}$  et  $(\text{RCOOH})_{Gaz}$ , avec les valeurs de constantes de Henry de  $5,6 \cdot 10^3$  et  $8,8 \cdot 10^3$  M/atm pour  $\text{HCOOH}$  et  $\text{CH}_3\text{COOH}$  respectivement (Keene et Galloway, 1986) (Tableau 8.1.).

Ces concentrations d'équilibre en phase gazeuse sont comparables à celles de certains sites de bruit de fond (Keene et Galloway, 1986), mais elles sont inférieures d'au moins un ordre de grandeur aux concentrations atmosphériques mesurées par Hartmann et al (1989) et Winiwarter et al (1990).

En fait, toute l'ambiguïté de ce genre de calculs réside dans le fait que l'on assimile la gouttelette nuageuse au cristal de neige, et vice-versa. Le principal mode de formation des cristaux de glace est la croissance par diffusion de vapeur d'eau au dépend du contenu en eau du nuage (Borys et al, 1988 ; Barrie, 1991). En l'absence de "riming" (impaction et congélation des gouttelettes nuageuses surfondues sur les cristaux de glace), les concentrations des espèces chimiques seront beaucoup plus faibles dans les cristaux de neige que dans les gouttelettes du nuage (Borys et al, 1988 ; Mitchell et Lamb, 1989 ; Collett et al, 1991). De plus, la croissance des cristaux de glace entraînant une diminution du contenu en eau du nuage (Borys et al, 1988 ; Barrie, 1991), les gouttelettes nuageuses auront tendance à se concentrer et leur pH à diminuer, ce qui, pour les acides organiques,

implique un retour à la phase gazeuse (Figure 8.4.).

Nous pensons donc que les faibles concentrations de  $\text{HCOO}^-$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  que nous avons mesuré sont dues à un problème de mauvaise reprise des acides organiques par les cristaux de neige, ceux-ci repassant en phase gazeuse au moment de la croissance de ces cristaux. Ce phénomène serait moins important dans le cas des apports sahariens, du fait de l'alcalinité de la précipitation permettant de retenir sous forme de sels dissous une plus grande partie des acides organiques.

#### 4. Variations saisonnières et sources des acides organiques dans la neige alpine.

Nous avons séparé l'échantillonnage de neige fraîche 1990 à La Grave qui a couvert 4 mois (Janvier à Avril), en 2 périodes : Janvier-Février et Mars-Avril. Nous calculons pour ces 2 périodes et pour les échantillons acides les moyennes de formate et d'acétate mesurées  $(\text{RCOO}^-)_T$ , leur fraction dissociée  $(\text{RCOO}^-)_D$  et leur contribution à l'acidité libre mesurée (Tableau 8.3.).

	Neige fraîche 90, La Grave.	
	Janvier-Février	Mars-Avril
$\text{H}^+$	$3,11 \pm 3,53$	$7,51 \pm 6,97$
$(\text{CH}_3\text{COO}^-)_T$	$0,56 \pm 0,24$	$0,65 \pm 0,24$
$(\text{CH}_3\text{COO}^-)_D$	0,48	0,45
$\% (\text{CH}_3\text{COO}^-)_D / \text{H}^+$	15,4	6
$(\text{HCOO}^-)_T$	$0,40 \pm 0,18$	$0,76 \pm 0,23$
$(\text{HCOO}^-)_D$	0,39	0,73
$\% (\text{HCOO}^-)_D / \text{H}^+$	12,5	9,7

Tableau 8.3 : Echantillons acides, neige fraîche 90, La Grave.

Moyennes ( $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ) de  $\text{H}^+$ , des concentrations mesurées  $(\text{RCOO}^-)_T$ , de leur fraction dissociée  $(\text{RCOO}^-)_D$  et de leur contribution à l'acidité libre (%), pour les acides acétique et formique, pendant les périodes Janvier-Février et Mars-Avril 1990.



On remarque que l'effet saisonnier, qui est déjà très marqué pour l'acidité, affecte nettement plus l'acide formique, avec presque un facteur 2 entre les 2 périodes, que l'acide acétique. Cette observation suggère qu'au printemps les sources de  $\text{HCOOH}$  sont plus importantes que celles de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , le mois de Mars apparaissant comme un mois de transition entre les périodes froide et chaude, ce qui est en bon accord avec les conclusions de Keene et Galloway (1988), et que ces sources sont principalement naturelles, soit par émission directe de ces acides par la végétation, soit par émission puis oxydation de leurs précurseurs, c'est à dire des hydrocarbures naturels (principalement l'isoprène) (Keene et Galloway, 1988).

La contribution totale de  $\text{HCOOH}$  et  $\text{CH}_3\text{COOH}$  à l'acidité libre est de l'ordre de 30% en hiver (Janvier-Février), alors qu'elle n'est plus que de 15% au début du printemps (Mars-Avril), du fait de l'amplitude saisonnière plus grande de l'acidité (Tableau 8.3.).

	$\text{H}^+$	$(\text{CH}_3\text{COO}^-)_T$	$(\text{CH}_3\text{COO}^-)_D$	$(\text{CH}_3\text{COO}^-)_D/\text{H}$
Hiver	3,58	0,41	0,34	9,5
Printemps	8,49	0,74	0,50	5,9
Eté	12,41	0,88	0,52	4,2
Automne	7,88	0,56	0,38	4,8

Tableau 8.4 : Echantillons acides, Col du Dôme.

Moyennes pondérées en volume ( $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ) de  $\text{H}^+$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , fraction dissociée  $(\text{CH}_3\text{COO}^-)_D$ , et contribution à l'acidité libre (%), en fonction de la saison.

Pour l'acide acétique, nous disposons de plusieurs cycles saisonniers complets avec la carotte du Col du Dôme (Figure 8.5.). Pour les échantillons acides, l'amplitude saisonnière entre l'été et l'hiver est environ d'un facteur 2 (Tableau 8.4.), soulignant comme dans le cas des nombreux sites continentaux, une source naturelle de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (Keene et Galloway, 1988). On peut noter ici que l'amplitude saisonnière des concentrations des acides organiques dans la neige alpine est nettement inférieure aux amplitudes saisonnières de celles des ions majeurs (voir Chapitre 6, 2.2.), car la précipitation est plus acide en été, ce qui permettrait d'autant moins l'incorporation des acides organiques dans les cristaux de neige (voir partie 3.).

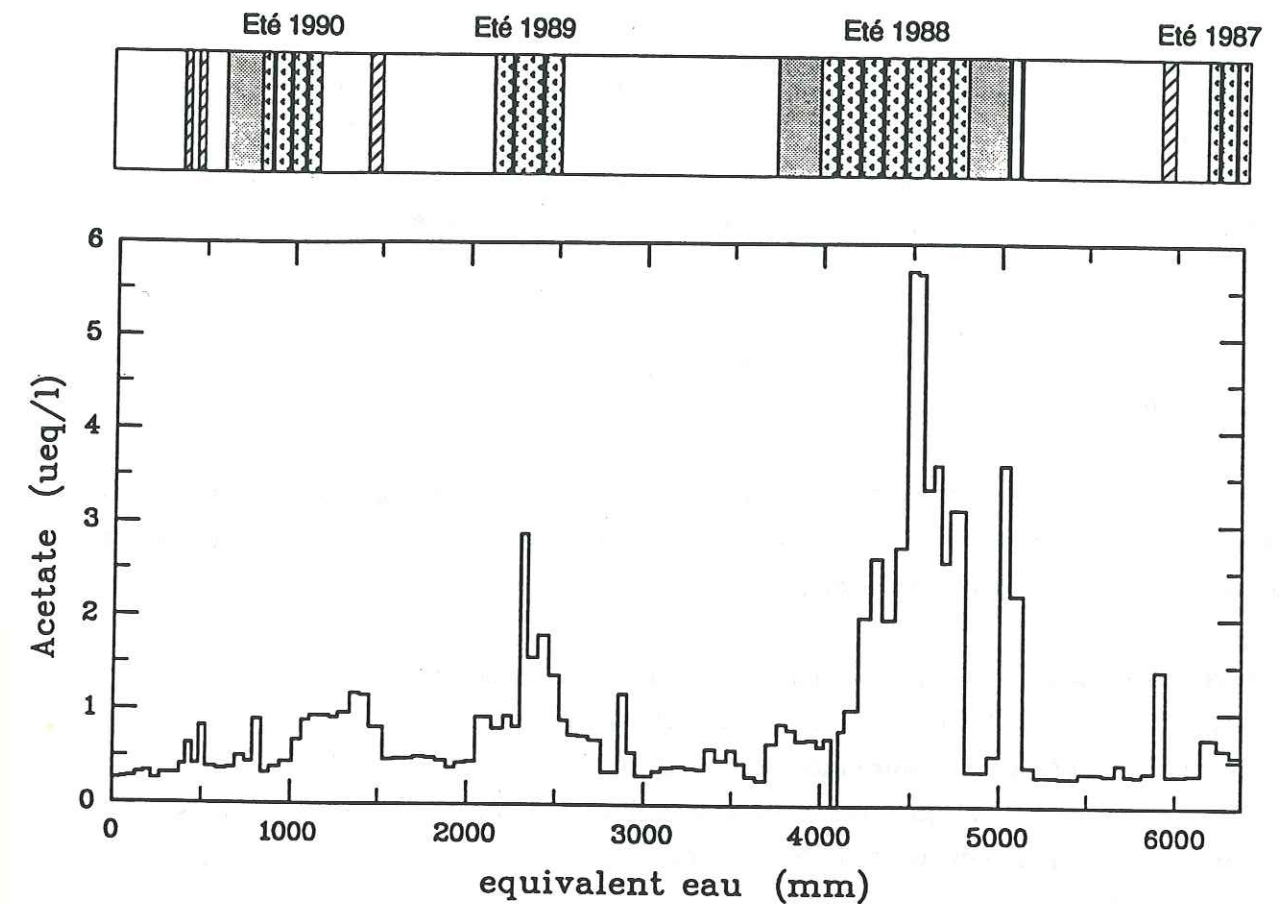


Figure 8.5 : Profil des concentrations de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  le long de la carotte du Col du Dôme, (unités :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ).

De même, les mesures de  $\text{HCOOH}$  et  $\text{CH}_3\text{COOH}$  en été dans la haute troposphère alpine ne semblent pas particulièrement affectées par les advections de masses d'air depuis les plus basses couches polluées, ce qui confirme la probable origine naturelle des acides carboxyliques (Winiwarter et al, 1990).

On remarque également les concentrations de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  nettement plus importantes (de 2 à 5  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ) pendant l'été 1988 (entre 4000 et 5000 mm d'eau, Figure 8.5.), qui fut très influencé par les apports terrigènes basiques (voir Figure 6.9.).



Comme cela a déjà été esquissé avec les résultats de La Grave, la contribution de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  à l'acidité libre devient très faible pendant les périodes chaudes (de 4 à 5% en été et en automne). Si l'on attend un signal saisonnier plus marqué pour  $\text{HCOOH}$  (Keene et Galloway, 1988), sa contribution à l'acidité libre devrait être supérieure ( $\text{HCOOH}$  est également plus dissocié que  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Ainsi, si les acides organiques représentent environ 30% de l'acidité de la neige alpine en hiver, cette contribution diminue sensiblement (de 10 à 15%) pendant les autres saisons au cours desquelles,  $\text{HCOO}^-$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  deviennent des espèces négligeables en terme de charge ionique totale.

### 5. Conclusions

Grâce aux techniques de prélèvement et d'analyse non contaminantes développées récemment au LGGE, nous avons pu analyser les acides organiques et évaluer quelle était leur contribution à l'acidité de la neige alpine.

Les concentrations de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{HCOO}^-$  sont assez basses (inférieures à  $1 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ) et remarquablement stables (dans la neige acide) contrairement à celles des autres ions. Leur contribution à l'acidité libre mesurée est d'environ 10% pour l'acide formique, et de 6 à 10% pour l'acide acétique. Les acides organiques apparaissent donc des composés mineurs qui ne participent pas de manière significative au bilan ionique de la précipitation alpine.

Par contre, dans le cas des événements sahariens basiques, les concentrations de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{HCOO}^-$  sont nettement plus élevées (jusqu'à  $10 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ), suggérant que l'incorporation de ces composés dans la neige est un phénomène qui dépend du pH. Nous pensons que ces composés repassent en phase gazeuse au moment de la formation des cristaux de glace, et qu'ainsi, leur reprise par ces cristaux serait très peu efficace.

Les concentrations des acides organiques présentent des variations saisonnières dans la neige (environ  $0,4/0,6 \mu\text{eq.l}^{-1}$  en hiver,  $0,8 \mu\text{eq.l}^{-1}$  au printemps et  $0,9 \mu\text{eq.l}^{-1}$  en été pour  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), ce qui suggère que leurs sources sont principalement naturelles : émissions directes par la végétation, ou émissions puis oxydation d'hydrocarbures naturels. Ce signal saisonnier est atténué par les problèmes de reprise de ces composés dans les cristaux de neige, la précipitation étant plus acide en été.

## CHAPITRE 9 :

### Le fluor dans la neige alpine



## CHAPITRE 9 : LE FLUOR DANS LA NEIGE ALPINE

Les études portant sur le fluor (ion fluorure  $F^-$ ) dans l'atmosphère sont relativement peu nombreuses et son cycle reste assez mal connu. Les sources potentielles de fluor, soit sous forme d'acide fluorhydrique (HF), soit sous forme de composés fluorés, sont l'activité volcanique (Cadle, 1980 ; Symonds et al, 1988), les embruns marins (Wilkniss et Bressan, 1972 ; Mahadevan et al, 1986), les poussières terrigènes (Wilkniss et Bressan, 1972) et les activités anthropiques (Cadle, 1980 ; Cicerone, 1981 ; Barnard et Nordstrom, 1982).

Les conditions améliorées de la mesure des anions à l'aide du système de pompe à gradient Dionex permettent d'atteindre l'ion fluorure au niveau de la dizaine de ppt ( $10^{-12} \text{ g.g}^{-1}$ ) (Saigne et al, 1987 ; Feniet, 1990). Nous avons pu ainsi déterminer les teneurs de  $F^-$  dans la neige alpine (échantillonnages de neige fraîche 90 et 91 à La Grave, carotte du Col du Dôme), et essayer d'évaluer l'importance relative des différentes sources (marine, terrigène, anthropique et volcanique) de cet ion dans la neige alpine.

### 1. La source marine

Les embruns marins sont une source potentielle de fluor dans l'atmosphère marine (Wilkniss et Bressan, 1972 ; Mahadevan et al, 1986). Cependant, le rapport  $F^-/Na^+$  dans l'eau de mer étant très faible ( $1,23 \cdot 10^{-4}$  pour des concentrations exprimées en poids, Wilkniss et Bressan, 1972), cette contribution ne sera significative qu'en atmosphère purement marine.

Les quantités d'aérosols marins présentes dans la haute troposphère alpine sont assez peu importantes (voir Chapitre 6, 1.2.3.). En effet, si l'on rapporte les concentrations de  $F^-$  mesurées en fonction de celles de  $Na^+$  (exprimées en  $\text{ng.g}^{-1}$  ou ppb), on s'aperçoit que le fluorure mesuré est nettement en excès par rapport à ce que la source marine permet d'expliquer (Figure 9.1.).

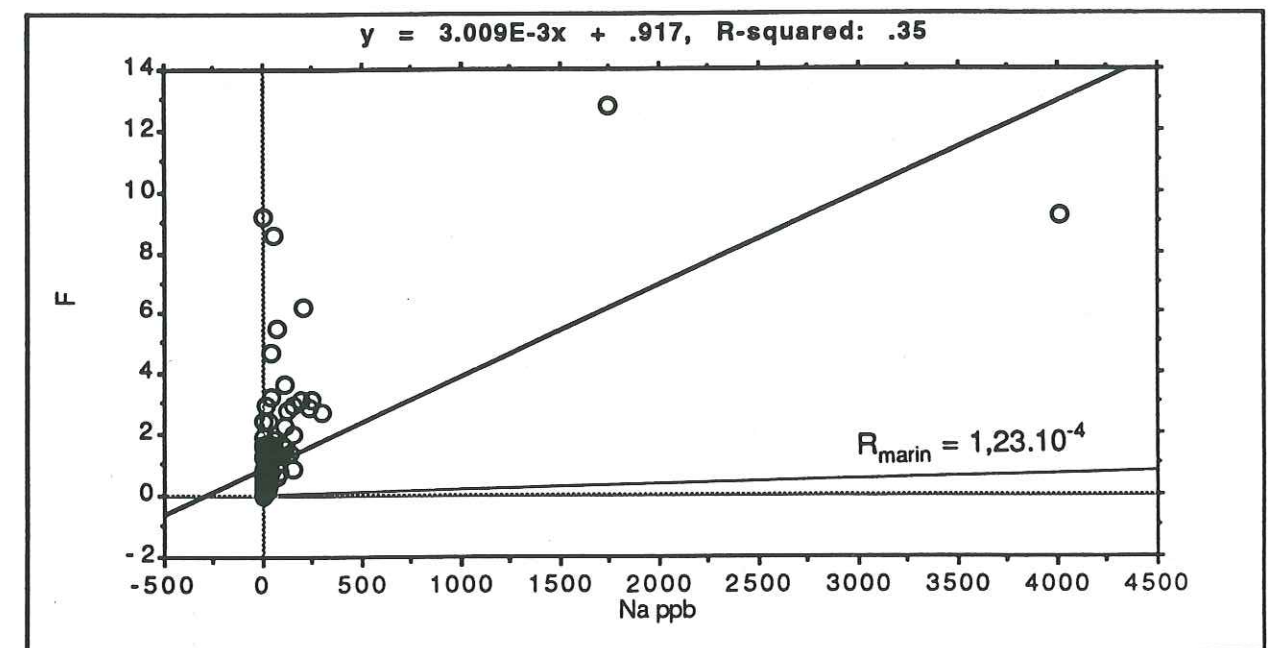


Figure 9.1 : Concentrations de  $F^-$  en fonction de celles de  $Na^+$ , échantillonnages de neige fraîche 1990 et 1991, La Grave. (unités : ppb).

La production d'embruns marins n'est donc pas une source significative de fluorure pour la précipitation alpine.

### 2. La source terrigène

Du fait d'une plus grande quantité de fluor dans les sols que dans l'eau de mer, les émissions de poussières minérales ont également été pressenties comme source potentielle de  $F^-$  (Wilkniss et Bressan, 1972). Cette hypothèse paraît justifiée compte tenu d'observations de teneurs en  $F^-$  relativement importantes pendant les périodes glaciaires caractérisées par une augmentation de la charge en poussières terrigènes solubles et insolubles, dans la glace de l'Antarctique et du Groënland (Feniet, 1990 ; M. De Angelis et M. Legrand, communication personnelle).



Cette source terrigène de fluor apparaît de façon évidente dans nos résultats qui montrent que les concentrations en  $F^-$  sont bien corrélées aux apports de poussières minérales, principalement sahariennes (Figure 9.2.). Ainsi, alors que les concentrations en  $F^-$  dans la neige alpine acide sont généralement inférieures à 1 ppb, elles sont de l'ordre de quelques ppb dans le cas des apports terrigènes (Tableau 9.1.), avec des valeurs maximales d'environ 10-12 ppb dans le cas d'apports sahariens majeurs (voir l'exemple de l'évènement du 20-23 Mars 1990, à 170/180 cm de profondeur, Figure 9.2.).

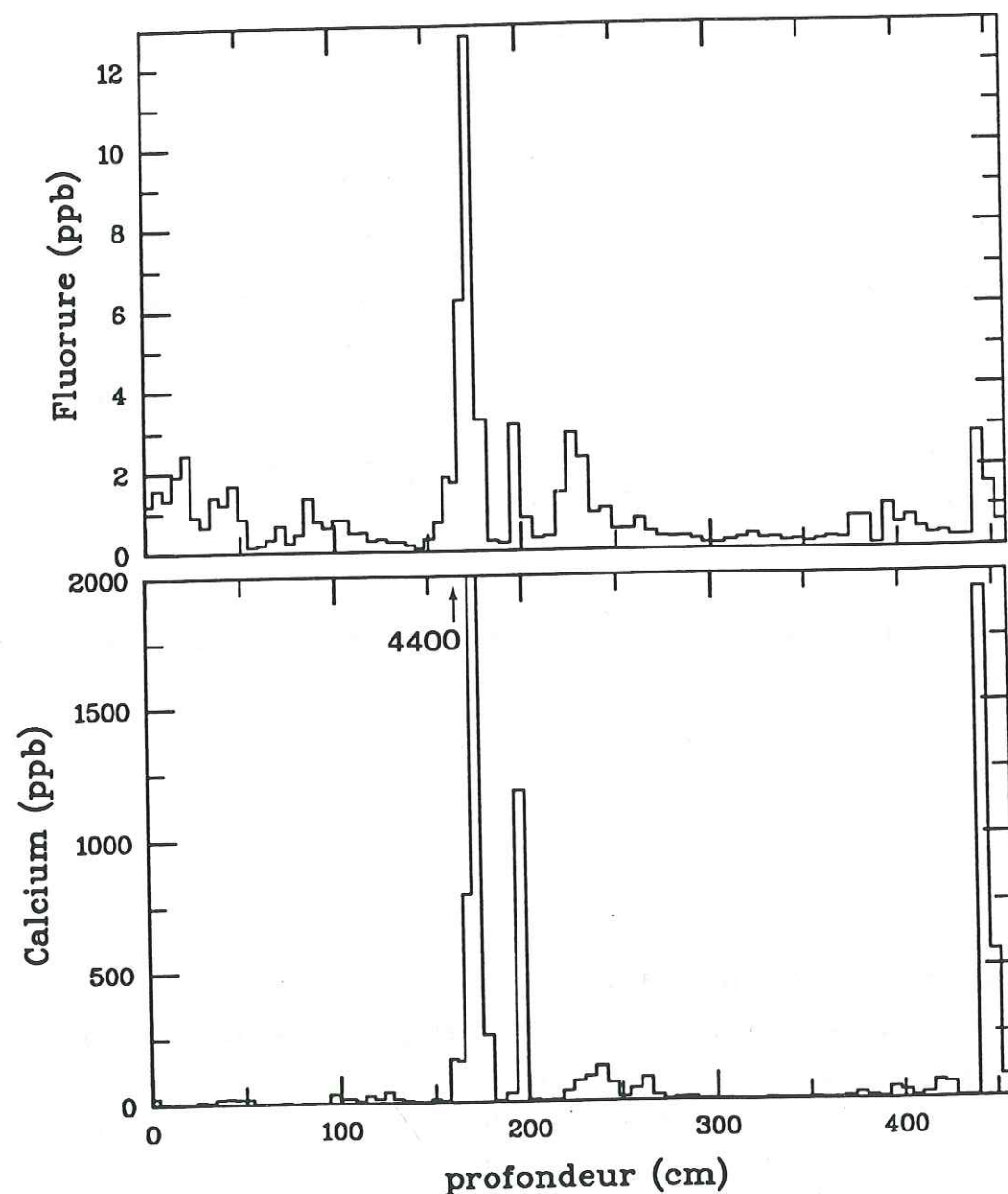


Figure 9.2 : Profils des concentrations de  $F^-$  et  $Ca^{2+}$ , échantillonnage de neige fraîche 1990, La Grave, chutes de neige cumulées, (unités : ppb).

Si les poussières minérales représentent une source ponctuelle mais importante de fluor, le rapport  $F/Ca^{2+}$  dans la neige contenant ces poussières est très variable (Figure 9.3.), ne permettant pas d'estimer une "contribution terrigène moyenne". Nous pouvons par contre, évaluer les rapports  $F/Ca^{2+}$  extrêmes :  $(F/Ca^{2+})_{Min} = 0,0007$  et  $(F/Ca^{2+})_{Max} \approx 0,01$  (voir Figure 9.3.) qui permettront de calculer d'après  $Ca^{2+}$ , une fourchette de la contribution terrigène du fluor ( $F_T$ ) des échantillons acides (on considère que pour les échantillons alcalins,  $F^-$  est complètement d'origine terrigène). Cette grande variabilité du rapport  $F/Ca^{2+}$  se retrouve en Antarctique et au Groënland (M. De Angelis et M. Legrand, communication personnelle). Elle est certainement due à la grande variabilité des teneurs en fluor dans les sols, et par conséquent dans les aérosols terrigènes, ainsi qu'à la variabilité de solubilité du fluor contenu dans ces aérosols continentaux.

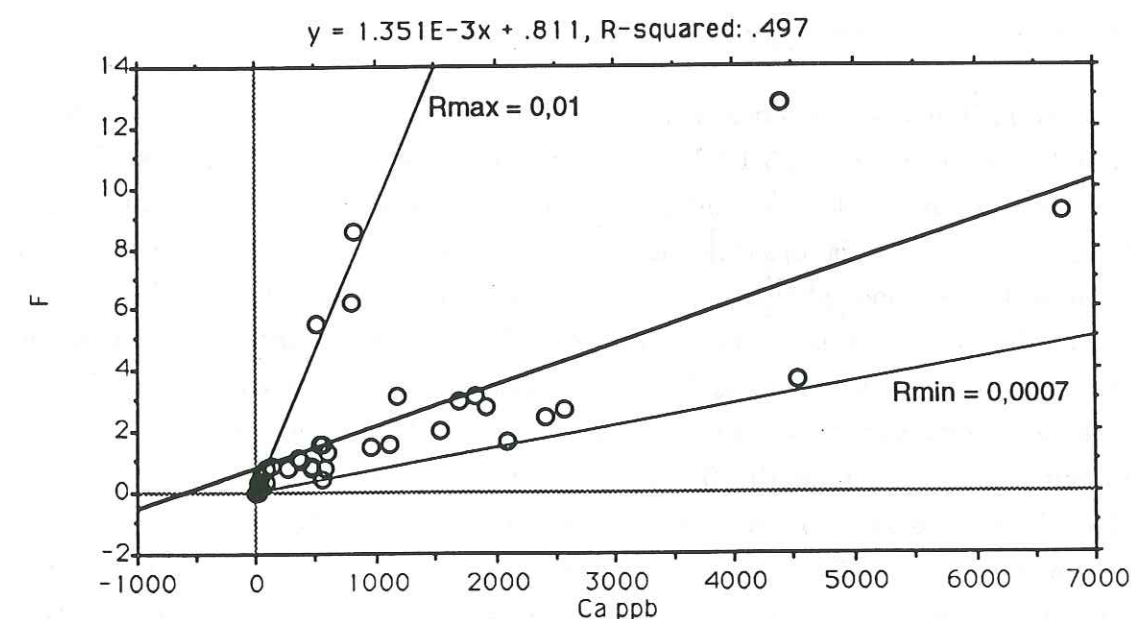


Figure 9.3 : Concentrations de  $F^-$  en fonction de celles de  $Ca^{2+}$ , échantillonnages de neige fraîche 1990 et 1991, La Grave, (unités : ppb).

On peut également expliquer en partie, cette variabilité du rapport  $F/Ca^{2+}$ , par une réaction acide/base (voir Chapitre 7, 3.) entre l'acide fluorhydrique (HF) et des particules ou des gouttelettes nuageuses alcalines. Il s'agirait donc plus dans ce cas d'une neutralisation du HF atmosphérique, que d'une source purement terrigène de  $F^-$ .



### 3. La source anthropique

Enfin, comme pour les ions participant au bilan d'acidité de la neige alpine ( $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ), les activités anthropiques pourraient représenter une source de fluor, principalement sous forme d'acide fluorhydrique (HF). En effet, la combustion des fiouls fossiles ainsi que certaines activités industrielles (industries des céramiques, des phosphates et de l'aluminium) représentent d'importantes sources de HF (Cadle, 1980 ; Cicerone, 1981). On peut noter ici que l'industrie de l'aluminium est bien implantée dans certaines vallées alpines. Ainsi, les 8 ppb de  $F^-$  mesurés en moyenne dans les précipitations en région rurale d'Amérique du nord seraient principalement d'origine anthropique (Barnard et Nordstrom, 1982). Dans une moindre mesure, une légère dérive anthropique a été observée dans la neige du Groënland depuis le début de l'ère industrielle (M. De Angelis et M. Legrand, communication personnelle).

Pour les échantillons acides, nous avons mesuré des concentrations moyennes de  $F^-$  d'environ 0,6 à 0,8 ppb (Tableau 9.1.). Pour l'échantillonnage de neige fraîche 90 (Figure 9.2.), on remarque en surface (de 150 à 0 cm de profondeur), une augmentation des concentrations de  $F^-$  depuis des niveaux d'hiver inférieurs à 0,5 ppb, jusqu'à des concentrations de 1 à 2 ppb dans la neige de printemps en surface, alors qu'à ce moment, les apports minéraux sont très peu importants. Cette augmentation est également observée pour des composés gazeux ( $HNO_3$  par exemple), et correspond à la période (Mars-Avril) où les transferts verticaux depuis les basses couches troposphériques commencent à devenir importants (voir Chapitre 6, 2.). Cette tendance a été confirmée par d'autres échantillons du printemps 1991 nettement acides et contenant de 2 à 3 ppb de  $F^-$ , malgré de faibles concentrations en  $Ca^{2+}$ , suggérant que le fluor se dépose alors sous forme de HF. A partir des rapports  $F^-/Ca^{2+}$  extrêmes, nous pouvons estimer les contributions de fluor terrigène ( $F_T$ ) minimales et maximales, et l'on remarque ainsi qu'une grande partie du  $F^-$  est déposée sous forme non-terrigne ( $F_{NT}$ ) qui pourrait provenir principalement de l'acide fluorhydrique (Tableau 9.1.).

La carotte du Col du Dôme nous procure un enregistrement du fluor dans la neige alpine pendant 3,5 années (Figure 9.4.). Comme pour la plupart des autres éléments (Figure 6.9.),  $F^-$  présente des variations saisonnières bien marquées avec des concentrations très basses en hiver, augmentant au printemps et passant par un maximum d'été. On retrouve sur ce profil l'impact des apports minéraux (par exemple, événements sahariens de Mars 1991 à 500 mm d'eau, ou été 1988 largement perturbé (voir profil de  $Ca^{2+}$ , Figure 6.9.) de 4000 à 5000 mm d'eau), mais également des

concentrations importantes de  $F^-$  pendant les étés moins perturbés par des apports de poussières minérales (par exemple, été 1990 vers 1000 mm d'eau, Figure 9.4.).

	Fraîche 90	Fraîche 91	Col du Dôme
$F^-_{ech. alc}$	$2,29 \pm 3,59$	$2,27 \pm 2,40$	$2,35 \pm 1,48$
$F^-_{ech. acid}$	$0,73 \pm 0,69$	$0,57 \pm 0,83$	$0,83 \pm 1,14$
$(F_T)_{Min}$	0,02	0,03	0,04
$(F_T)_{Max}$	0,24	0,43	0,54
$(F_{NT})$	0,49-0,71	0,14-0,54	0,29-0,79

Tableau 9.1 : Moyennes pour les échantillons alcalins et acides (ppb), fractions terrigènes ( $F_T$ ) et non terrigène ( $F_{NT}$ ) du fluor pour les échantillons acides.

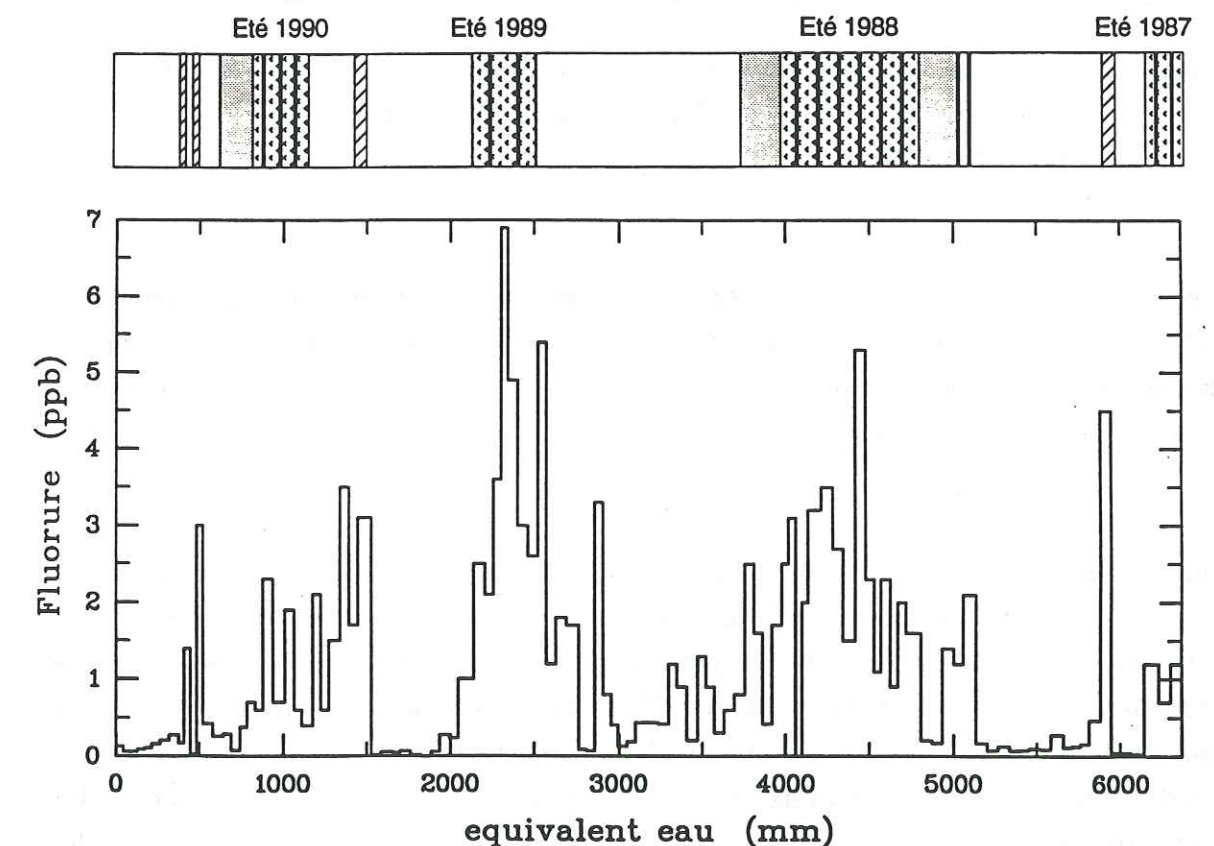


Figure 9.4 : Profil des concentrations de  $F^-$  (ppb) le long de la carotte du Col du Dôme.



Nous avons calculé pour les échantillons acides, les moyennes saisonnières pondérées en volume, ainsi que leurs fractions terrigènes minimales et maximales (Tableau 9.2.). L'effet saisonnier déjà partiellement révélé par l'échantillonnage de neige fraîche à La Grave apparaît clairement ici avec des concentrations moyennes d'hiver de 0,3 ppb, de 1,65 ppb au printemps et de 2 ppb en été. De nouveau, particulièrement au printemps et en été, une grande partie du fluor ( $F_{NT}$ ) ne provient pas des poussières terrigènes (Tableau 9.2.).

Saison	$F_{ech. acid}$	$(F_T)_{Min}$	$(F_T)_{Max}$	$(F_{NT})$
Hiver	0,29	0,02	0,21	0,08-0,27
Printemps	1,65	0,08	1,10	0,55-1,57
Eté	2,05	0,10	1,36	0,69-1,95
Automne	0,68	0,03	0,40	0,28-0,65

**Tableau 9.2 :** Moyennes saisonnières pondérées en volume (ppb), fractions terrigène ( $F_T$ ) et non terrigène ( $F_{NT}$ ) du fluor pour les échantillons acides dans la carotte du Col du Dôme.

Ainsi, les émissions de HF d'origine anthropique permettent très probablement d'expliquer, surtout au printemps et en été (du fait du transport vertical convectif depuis les basses couches troposphériques), le bruit de fond de  $F^-$  observé dans la neige alpine en dehors des apports de poussières minérales.

Enfin, nous avons vu que les émissions volcaniques de  $SO_2$  de l'Etna n'affectaient pas, a priori, les concentrations de  $SO_4^{2-}$  dans le cas des trajectoires de masses d'air passant par l'Italie (Chapitre 6, 3.2.2.). On peut ainsi penser que l'impact des émissions volcaniques de HF sera peu important, sauf éventuellement dans le cas du 25/3/91 où la masse d'air est passée au dessus de la Sicile (voir Chapitre 7, 1.3.3), bien que les concentrations de  $F^-$  mesurées (maximum de 9 ppb) ne soient pas particulièrement plus importantes que pour d'autres événements sahariens majeurs ne passant pas par les régions influencées par l'Etna (voir l'exemple de l'événement du 20-23 Mars 1990 sur la Figure 9.2).

#### 4. Conclusions

L'ion fluorure est présent dans la neige alpine à de très faibles concentrations (de l'ordre du ppb). La production d'embruns marins n'est pas une source de  $F^-$  pour la précipitation alpine. Dans le cas des apports minéraux sahariens, les concentrations de  $F^-$  sont de l'ordre de quelques ppb (jusqu'à 12 ppb), suggérant l'importance de la source terrigène. Le rapport  $F^-/Ca^{2+}$  dans la précipitation alpine est très variable, soit du fait de sa grande variabilité dans les sols, soit éventuellement à cause de réactions de type acide/base entre les poussières minérales basiques et l'acide fluorhydrique, ce qui rend difficile l'estimation d'une contribution terrigène moyenne. Au printemps et en été, les émissions de HF d'origine anthropique permettent vraisemblablement d'expliquer le bruit de fond de  $F^-$  observé hors événements minéraux sahariens.



**CHAPITRE 10 :**

**Variations spatiales sur l'ensemble des Alpes**



## **CHAPITRE 10 : VARIATIONS SPATIALES SUR L'ENSEMBLE DES ALPES**

Ce chapitre a pour but d'exposer brièvement les résultats préliminaires de la première campagne de prélèvements simultanés, réalisée en 1991 par l'ensemble des groupes de recherche impliqués dans l'activité SNOSP du programme ALPTRAC. Ces résultats qui sont en cours d'exploitation ont été présentés dans le rapport d'activité ALPTRAC 1992 (Maupetit et al, 1992a), ainsi qu'au Symposium EUROTRAC '92 (Maupetit et al, 1992b).

Parmi les 4 activités du programme ALPTRAC, SNOSP a été lancé afin d'évaluer la variabilité spatio-temporelle des dépôts de composés d'origine acide et basique dans la neige accumulée sur les glaciers alpins d'altitude au niveau de tout l'arc alpin (P. Borrell et al, 1991). Du fait de financements différés, 1991 a été la première année où une campagne de prélèvements a pu être conduite de façon simultanée par tous les groupes participants à SNOSP. 14 glaciers des Alpes Françaises, Suisses, Italiennes et Autrichiennes ont ainsi été échantillonnés en deux étapes : prélèvement de toute la couche de neige accumulée début Mars (conditions d'hiver), et courant Mai (conditions de printemps).

A ce niveau d'exploitation des résultats, nous nous sommes limités à l'étude du nitrate et du sulfate, qui sont les deux principaux anions responsables de l'acidité de la neige alpine, de l'ammonium et du calcium. Ainsi, l'objectif de ce chapitre est de présenter la variabilité spatiale du dépôt de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  dans la neige de l'hiver et du printemps 1991 tout au long de l'arc alpin.

### **1. Présentation des résultats de la campagne SNOSP 1991**

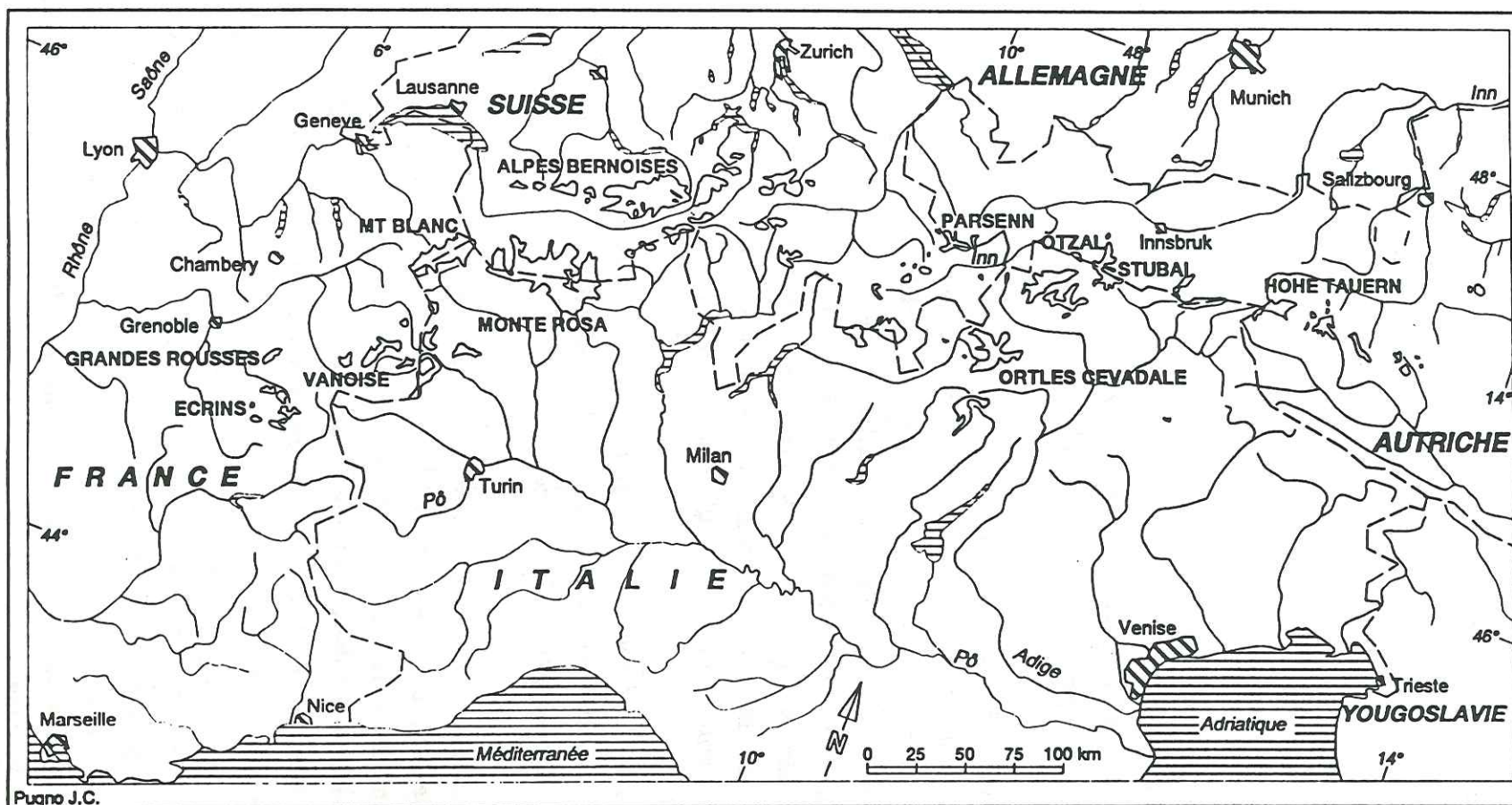
Une description détaillée des sites d'échantillonnage et des techniques analytiques utilisées par les différents groupes est donnée par Psenner et Nickus (1986), Wagenbach et al (1988), Anfossi et al (1990), Winiwarter et al (1991), Baltensperger et al (sous presse), et dans les rapports EUROTRAC (voir par exemple, P. Borrell et al, 1991).



N°	Massif	Site	Altitude	Echantillonnage Mars		Echantillonnage Mai		Lab.
				Date	Eq. eau	Date	Eq. eau	
1	Ecrins	La Grave	3360	3/14	820	5/7	1597	1
2	Grandes Rousses	Alpe d'Huez	3310			5/30	1500	1
3	Vanoise	Tignes	2980			5/22	1500	1
4	Mont Blanc	Chamonix	3540			5/28	1945	1
5	Monte Rosa	Theodul glacier	3200	3/10	314	5/23	720	2
6	" "	Breithorn plateau	3900	3/10	689	5/23	1025	2
7	Berner Alps	Jungfrauoch	3450	2/19	375	5/23	1023 *	3
8	Parsenn	Weissfluhjoch	2450	3/15	400			3
9	Ortles Cevedale	Careser	3090	3/14	633	5/8	1085	4,5
10	Ortles	Laaserferner	3200	3/13	304	5/14	677	6
	Ötztal	Hintereisferner	3100	3/4		5/29		7
	Stubai	Grieskogelferner	3200	3/4		5/29		7
11	Hohe Tauern	Wurtenkees	3080			5/29	941	8
12	" "	Goldbergkees	3050	3/5	642	5/1	1073	8

Tableau 10.1 : Numéro de référence, massif alpin, nom, altitude (m), date, équivalent en eau (mm) du manteau neigeux pour les échantillonnages de Mars et Mai, Laboratoire responsable (1 : LGGE, Maupetit et al, 2 : Heidelberg, Wagenbach et al, 3 : PSI, Schwikowski et al, 4 et 5 : ENEL, Novo et al, 6 : Leifers, Bendetta et al, 7 : Innsbruck, Nickus et al, 8 : Vienne, Puxbaum et al) pour tous les sites étudiés. (Remarque : \* pas de recouvrement entre les échantillonnages de Mars et Mai).

Figure 10.1 : Carte de l'arc alpin montrant tous les sites étudiés pendant SNO SP 1991.





Les méthodes d'analyse utilisées par les groupes participants à SNOSP sont parfois différentes, ce qui peut entraîner une certaine incertitude dans la comparaison de nos résultats. Une campagne d'intercalibration analytique est d'ailleurs en cours afin d'établir un "contrôle de qualité" de nos résultats. Néanmoins,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  sont certainement les ions les plus facilement comparables car ils ont toujours été analysés par chromatographie ionique.

Les conditions d'échantillonnage sont rassemblées dans le Tableau 10.1, et les différents sites étudiés peuvent être localisés sur la carte de la Figure 10.1. Les sites de prélèvement ont été choisis de la façon la plus homogène possible sur des glaciers alpins dont l'altitude est généralement comprise entre 3000 et 3500 m.

Les résultats présentés ici ont été obtenus à partir de deux campagnes d'échantillonnage début Mars et courant Mai afin de séparer, si possible, la neige d'hiver de la neige du printemps. Cette séparation a été facilitée en 1991 par l'évènement saharien du 5-8 Mars (voir Chapitre 7, 1.3.2.) qui a affecté la plupart des glaciers étudiés (Maupetit et al, 1992a). La première période "Mars" a donc été définie comme la période d'accumulation depuis la fin de l'été 1990 jusqu'à cet évènement saharien (non inclus), et la seconde période "Mars-Mai", comme l'accumulation de neige depuis cette couche de poussières sahariennes (incluse) jusqu'à la surface du manteau neigeux en Mai 1991.

Les résultats sont présentés sous forme de concentrations moyennes pondérées en volume (Tableau 10.2) et de charges ioniques (Tableau 10.3) sur chacun des sites et pour les différentes périodes d'échantillonnage.

Si les apports de poussières minérales basiques peuvent contribuer à augmenter indirectement le dépôt des espèces acides (voir Chapitre 7, 3.1.), l'impact des évènements sahariens sur les concentrations de  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  a été peu important en 1991, le cas du 5-8 Mars correspondant à des conditions de neutralisation faible (voir Chapitre 7, 1.3.2.). Par ailleurs, il n'est pas évident que l'évènement du 25 Mars ait affecté l'ensemble des sites (Maupetit et al, 1992a).

Les variations saisonnières de la composition chimique de la neige alpine (voir Chapitre 6, 2.) peuvent être partiellement observées dans ces résultats. En effet, les concentrations d'hiver (période 1) de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NH}_4^+$  sont de 2 à 3 fois plus basses que celles de printemps (période 2)(Tableau 10.2), cette tendance étant également vraie pour les charges ioniques (Tableau 10.3).

N°	Site	$\text{NH}_4^+$			$\text{Ca}^{2+}$			$\text{NO}_3^-$			$\text{SO}_4^{2-}$		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	La Grave	0.87	5.95	6.82	1.93	19.03	20.96	2.60	6.49	9.09	3.16	13.65	16.81
2	Alpe d'Huez			3.66			7.72			4.63			10.85
3	Tignes			5.96			8.40			9.03			11.82
4	Chamonix			7.94			6.68			11.62			15.99
5	Theodul glacier	0.77	3.61	4.38	0.85	3.41	4.26	1.75	10.51	12.26	1.80	7.65	9.45
6	Breithorn plateau	3.73	1.94	5.67	1.00	5.55	6.55	3.35	4.55	7.90	4.64	3.61	8.25
7	Jungfrau joch	0.42	5.59	6.01	7.96	5.59	13.55	1.72	7.98	9.70	1.53	9.04	10.57
8	Weissfluhjoch	0.79			1.67			3.42			2.25		
9	Careser	1.84	3.12	4.96	2.63	4.14	6.77	2.30	4.95	7.25	3.43	8.18	11.61
10	Laaserferner	0.78	2.31	3.09	3.64	3.38	7.02	1.34	3.12	4.46	1.62	3.95	5.57
11	Wurtenkees			6.41						7.65			7.51
12	Goldbergkees	2.76	5.52	8.28	2.77	4.13	6.90	7.03	7.69	14.72	4.44	6.92	11.36

Tableau 10.2 : Charges ioniques ( $\text{meq.m}^{-2}$ ) de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  pendant la campagne de prélèvements SNOSP 1991. (Remarque : Périodes 1) avant Mars 1991, 2) de Mars à Mai 1991, 3) toute la période d'accumulation).



N°	Site	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>			Ca <sup>2+</sup>			NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	La Grave	1.05	7.65	4.26	2.35	24.49	13.12	3.17	8.35	5.69	3.86	17.57	10.53
2	Alpe d'Huez		2.45				5.15			3.09			7.24
3	Tignes		3.98				5.61			6.03			7.89
4	Chamonix		4.08				3.44			5.98			8.22
5	Theodul glacier	2.45	8.90	6.09	2.71	8.39	5.92	5.56	25.88	17.02	5.71	18.85	13.12
6	Breithorn plateau	5.41	5.76	5.53	1.45	16.51	6.39	4.86	13.55	7.71	6.74	10.75	8.05
7	Jungfraujoch	1.13	8.62	5.87	21.23	8.63	13.25	4.58	12.32	9.48	4.09	13.95	10.34
8	Weissfluhjoch	1.98			4.17			8.55			5.62		
9	Careser	2.90	6.90	4.57	4.15	9.17	6.24	3.63	10.94	6.68	5.42	18.09	10.70
10	Laaserferner	2.56	6.19	4.56	11.99	9.05	10.37	4.42	8.36	6.59	5.34	10.59	8.23
11	Wurtenkees			6.81						8.13			7.98
12	Goldbergkees	4.29	12.81	7.71	4.31	9.58	6.43	10.95	17.84	13.72	6.91	16.06	10.59

Tableau 10.3 : Concentrations moyennes pondérées en volume (µeq.l<sup>-1</sup>) de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pendant la campagne de prélèvements SNOSP 1991. (Remarque : Périodes 1) avant Mars 1991, 2) de Mars à Mai 1991, 3) toute la période d'accumulation).

## 2. Variations spatiales sur l'ensemble des Alpes

Les concentrations moyennes de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, comme les charges ioniques, ont été relativement homogènes sur la plupart des glaciers étudiés en 1991 (Tableaux 10.2 et 10.3, et Figure 4.2 pour le NO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

Par contre, les concentrations moyennes et les charges ioniques de Ca<sup>2+</sup> ont été spatialement plus variables, principalement du fait du caractère sporadique des apports sahariens vers les Alpes (voir Chapitre 7).

Les concentrations moyennes d'hiver de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> varient de 3,17 µeq.l<sup>-1</sup> dans les Alpes Françaises, 4,6 à 6,6 µeq.l<sup>-1</sup> dans les Alpes Suisses, et de 8,55 (à proximité de la frontière Suisse-Autriche) à 10,95 dans les Alpes Autrichiennes, ce qui représente une augmentation d'un facteur 3 d'Ouest en Est (Tableau 4.2 et Figure 4.2).

En ce qui concerne le SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, les concentrations moyennes d'hiver s'étalent de 3,86, 4,09 à 6,74 et 5,62 à 6,91 sur les glaciers français, suisses et autrichiens, soit une augmentation d'environ un facteur 2 d'Ouest en Est (Tableau 10.2).

Les glaciers des Alpes Italiennes, Careser et dans une moindre mesure Laaserferner, semblent plus comparables à La Grave (particulièrement pour NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), qu'aux sites suisses et autrichiens qui leur sont pourtant plus proches (Tableau 10.2). Ils doivent éventuellement être plutôt considérés comme des sites du versant Sud des Alpes dans le transect Sud-Nord qui sera étudié quand les résultats de Hintereisferner et Grieskogelferner seront disponibles, que dans le transect Ouest-Est que nous décrivons ici.

Les concentrations moyennes de printemps (et par conséquent les concentrations pour la période totale) sont moins contrastées d'Ouest en Est (Tableau 10.2), vraisemblablement du fait du transport vertical depuis les basses couches troposphériques polluées qui affecte la composition chimique de la précipitation alpine à ce moment de l'année (voir Chapitre 6, 2.2.1.). Ainsi, la variabilité spatiale des concentrations de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et NH<sub>4</sub><sup>+</sup> apparaît moins dans les moyennes de printemps (et dans les moyennes totales) en 1991.



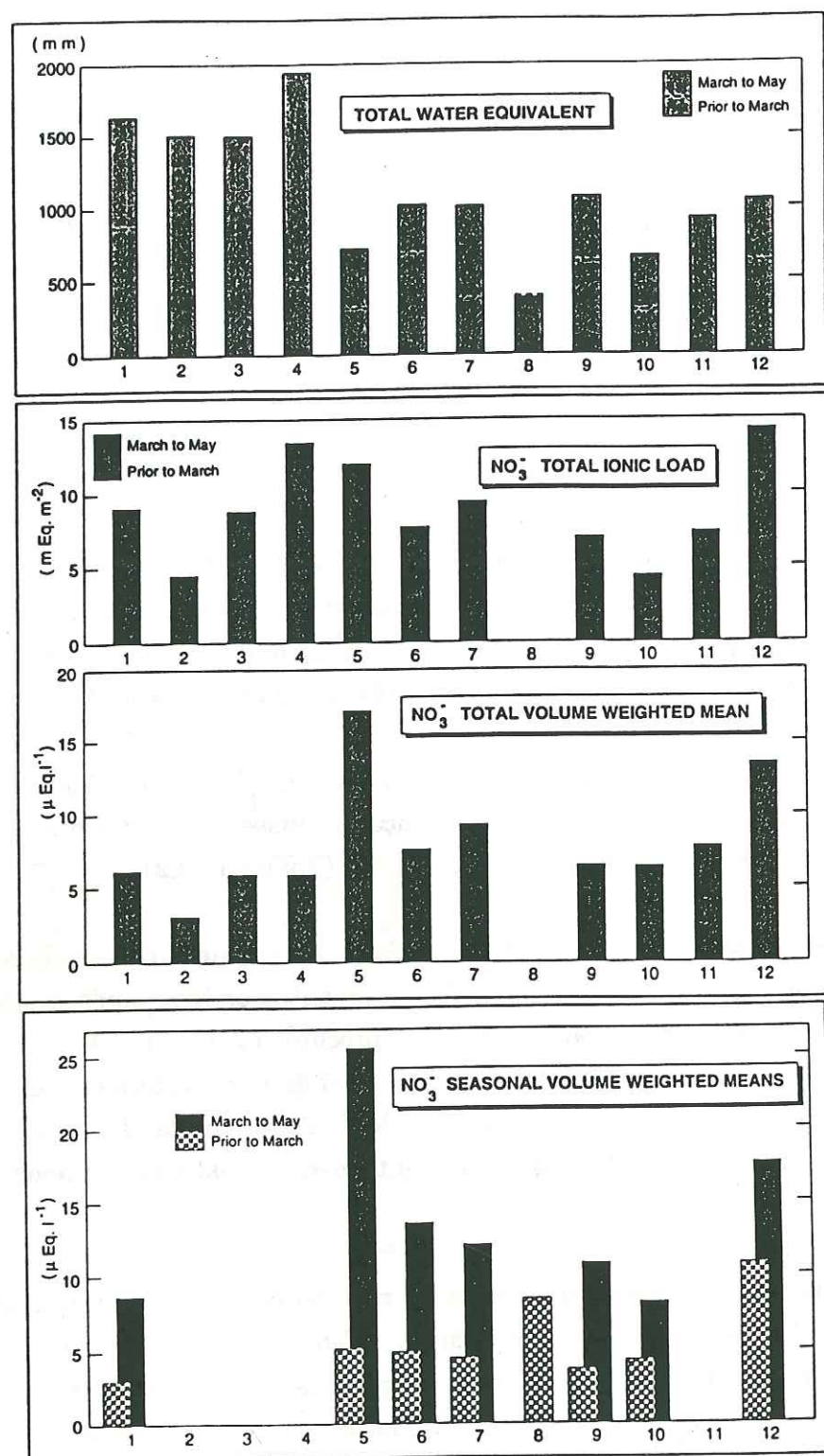


Figure 10.2 : Concentrations moyennes pondérées en volume ( $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ), charges ioniques ( $\text{meq.m}^{-2}$ ) de  $\text{NO}_3^-$  (cf Tableaux 10.2 et 10.3), et équivalent en eau (mm) pour chacun des sites (voir N° dans le Tableau 10.1) pendant SNOSP 1991.

On peut également noter que l'accumulation totale présente des variations spatiales, avec un manteau neigeux représentant en Mai une lame d'eau supérieure dans les Alpes Françaises (de 1500 à 2000 mm d'eau) que dans le reste de l'arc alpin (1000-1100 mm d'eau) (Tableau 10.1 et Figure 4.2). Comme les concentrations et le taux d'accumulation sont anticorrelés, cette différence de concentrations pourrait refléter la diversité météorologique des sites, c'est à dire un effet de lessivage plus important sur les Alpes Françaises. Cette constatation s'exprime sur les charges ioniques qui ne sont pas particulièrement (même en hiver), géographiquement contrastées d'Ouest en Est de la chaîne alpine (Tableau 10.3 et Figure 4.2 pour  $\text{NO}_3^-$ ).

### 3. Conclusions

Le manteau neigeux de 14 glaciers des Alpes Françaises, Suisses, Italiennes et Autrichiennes a été échantillonné en 1991 au cours de la première campagne SNOSP de prélèvements simultanés. Cet effort représente une première tentative d'évaluation de la variabilité spatiale de la composition chimique (pour le moment limitée à  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ ) de la neige accumulée sur les glaciers alpins d'altitude.

La composition chimique du manteau neigeux des glaciers alpins d'altitude, caractérisée par les concentrations moyennes pondérées en volume et les charges ioniques de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NH}_4^+$  a été très homogène sur l'ensemble des Alpes en 1991.

Les concentrations moyennes d'hiver ont été plus basses d'un facteur 3 pour  $\text{NO}_3^-$ , et 2 pour  $\text{SO}_4^{2-}$ , dans l'Ouest que dans l'Est de l'arc alpin. Ce phénomène est moins évident au printemps car les advections de masses d'air depuis les plus basses couches (généralement polluées) affectent significativement les hautes régions alpines à cette époque.

Enfin, il est pour le moment difficile d'estimer si ces variations géographiques sont plutôt dues à la variabilité spatiale des émissions de polluants (effet de source) ou à la diversité météorologique des sites (effet de dépôt).



## **Conclusions et perspectives**



### CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES :

Nous nous étions fixé comme objectif de caractériser la composition chimique de la neige alpine d'altitude en liaison avec les sources, les phénomènes de transport et de transformation des polluants atmosphériques à l'échelle du continent européen. Notre étude a porté sur trois saisons d'accumulation consécutives et cinq sites distincts représentatifs des principaux massifs des Alpes Françaises.

Grâce à la grande expérience en glaciologie alpine et à l'assistance sur le terrain du groupe "glaciers alpins" du LGGE nous avons pu sélectionner les sites adéquats de prélèvement et mener à bien les échantillonnages nécessaires. D'autre part, la grande maîtrise maintenant acquise par le groupe "glaciologie chimie" du LGGE pour l'analyse des ultratrace (y compris certains acides organiques) dans les neiges et glaces polaires a représenté ici une aide précieuse pour la réalisation de ce travail en région alpine.

Nous sommes ainsi parvenus, et ce pour la première fois, à équilibrer la balance ionique de la précipitation alpine, et à présenter des résultats uniques sur les acides organiques ou le fluor.

L'acidité de la neige alpine ( $0 < H^+ < 20 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ) est liée à la présence des acides forts  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{HNO}_3$ , produits finaux de l'oxydation atmosphérique de  $\text{SO}_2$  et des  $\text{NO}_x$ , principalement d'origine anthropique à l'heure actuelle en Europe. L'ammoniac  $\text{NH}_3$  et les aérosols terrigènes alcalins jouent le rôle de tampon vis-à-vis de ces acides, et plus particulièrement de l'acide sulfurique. Ainsi, l'acidité libre mesurée est principalement associée à l'ion nitrate et à la fraction d'acide sulfurique non neutralisée, et elle serait deux fois plus importante en l'absence de ces composés basiques.

Cette étude souligne l'influence des sources de polluants que représentent les grandes régions européennes industrialisées, du transport à plus longue distance depuis l'Europe de l'Est et éventuellement l'Amérique du Nord, mais surtout l'importance du transport vertical depuis les basses couches troposphériques (où sont situées les principales sources



de polluants) vers la haute troposphère alpine généralement considérée comme "libre". Ces phénomènes météorologiques, en partie responsables du caractère saisonnier de la précipitation alpine nécessitent d'être mieux connus par l'étude :

- du transport vertical convectif thermique et du rôle des nuages.
- du mélange de masses d'air lors d'un passage frontal.
- de l'échelle à laquelle se fait ce mélange.

Puisque nous avons obtenu une bonne homogénéité du dépôt des composés chimiques sur les glaciers des Alpes Françaises, il serait possible, dans la perspective d'une poursuite de ce suivi, de réduire le nombre de sites étudiés à deux, en conservant par exemple, La Grave et Chamonix (où il serait d'ailleurs très intéressant de rechercher spécifiquement l'origine de la source locale de pollution dans la région du Mont Blanc).

En ce qui concerne les apports de poussières sahariennes, cette étude a clairement montré que, si ces particules minérales représentent une certaine capacité de neutralisation de l'acidité stockée dans le manteau neigeux au moment de la fonte estivale, elles permettent également des réactions de neutralisation de type acide/base avec les composés atmosphériques acides (notamment  $H_2SO_4$  et  $HNO_3$ ), augmentant ainsi considérablement leur dépôt qui peut alors parfois approcher les charges critiques pour certains écosystèmes sensibles. Ces interactions entre particules minérales et composés acides nécessitent d'être mieux comprises :

- réactions pendant le transport ou au moment de l'arrivée sur les reliefs alpins ?
- réactions à la surface des particules ou dans les gouttelettes nuageuses ?

et pourraient être étudiées à l'aide d'un suivi d'aérosol atmosphérique, pour lequel on pourrait aussi sélectionner les sites de La Grave, au sud, fortement influencé par ces apports sahariens, et Chamonix (Col du Midi), au nord, où le phénomène de neutralisation est important, et où le LGGE dispose désormais avec le nouveau refuge des Cosmiques d'un "pied-à-terre" en altitude, indispensable à une telle étude.

Cette station d'altitude pourrait également permettre d'une façon plus générale, une étude des mécanismes de "transfert air/neige" qui ne sont pas toujours bien appréhendés, le cas des acides organiques en étant un bon exemple.



Enfin, nous espérons que ce travail aura montré tout l'intérêt d'un site comme le Col du Dôme, qui s'avère être un site unique en Europe où, contrairement au Colle Gnifetti, les variations saisonnières de la précipitation sont (au moins en partie) enregistrées. Un carottage profond (100 m ?) devrait rendre possible l'étude sur les 50 dernières années (ou plus ?) des grands cycles biogéochimiques comme ceux du soufre ou de l'azote, en zone "de bruit de fond" au niveau du continent européen, et ainsi, d'évaluer l'impact de l'homme sur son environnement immédiat.

## **Bibliographie**



Allan R.J. and Jonasson I.R., 1978

Alkaline snowfalls in Ottawa and Winnipeg, Canada.  
*Atmos. Environ.*, 12, pp 1169-1173.

Andreae M.O., Charlson R.J., Bruynseels F., Storms H., Van Grieken R. and Maenhaut W., 1986

Internal mixture of sea salt, silicates, and excess sulfate in marine aerosols.  
*Science*, Vol. 232, pp 1620-1623.

Anfossi D., Novo A., Rossi G.C. and Villone B., 1990

Misure meteorologiche e di deposizione umida di inquinanti in siti alpini di alta quota: metodologie e prospettive.  
Papier présenté au Workshop "Effetti degli inquinanti atmosferici e del clima sugli ambienti naturali e sui manufatti", Bressanone, Italie, 25-26 Octobre 1990.

ApSimon H.M., Kruse M. and Bell J.N.B., 1987

Ammonia emissions and their role in acid deposition.  
*Atmos. Environ.*, 21 (9), pp 1939-1946.

Baltensperger U., Gäggeler H.W., Jost D.T., Emmenegger M. and Nägeli W., 1991

Continuous background aerosol monitoring with the epiphaniometer.  
*Atmos. Environ.*, 25A (3/4), pp 629-634.

Baltensperger U., Schwikowski M., Gäggeler H.W. and Jost D.T., sous presse

The scavenging of atmospheric constituents by alpine snow.  
Proceedings of the Fifth International Conference on Precipitation Scavenging and Atmosphere-Surface Exchange Processes, Richland, USA, 15-19 July 1991.

Barnard W.R. and Nordstrom D.K., 1982

Fluoride in precipitation - II. Implications for the geochemical cycling of fluorine.  
*Atmos. Environ.*, 16 (1), pp 105-111.

Barrie L.A. and Barrie M.J., 1990

Chemical components of lower tropospheric aerosols in the high Arctic : six years of observations.  
*J. Atmos. Chem.*, 11, pp 211-226.

Barrie L.A., 1991

Snow formation and processes in the atmosphere that influence its chemical composition.  
*Seasonal Snowpacks - Processes of Compositional Change*, T.D. Davies et al (eds.), NATO ASI series, Vol. G 28, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp 1-20.

Bassett M. and Seinfeld J.H., 1983

Atmospheric equilibrium model of sulfate and nitrate aerosols.  
*Atmos. Environ.*, 17 (11), pp 2237-2252.

Bergametti G., Gomes L., Coudé-Gaussen G., Rognon P. and Le Coustumer M.N., 1989a

African dust observed over Canary Islands : Source-regions identification and transport pattern for some summer conditions.  
*J. Geophys. Res.*, 94 (D12), pp 14855-14864.

Bergametti G., Gomes L., Remoudaki E., Desbois M., Martin D. and Buat-Ménard P., 1989b

Present transport and deposition patterns of African dusts to the North-Western Mediterranean.

*Paleoclimatology and Paleometeorology : Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport*, M. Leinen and M. Sarnthein (eds.), Kluwer Academic Publishers, pp 227-252.

Borrell P., Borrell P.M. and Seiler W. (eds.), 1991

*Transport and Transformation of Pollutants in the Troposphere*, Proceedings of the EUROTRAC Symposium '90, Garmisch-Partenkirchen, 2-5 April 1990, SPB Academic Publishing bv, The Hague, The Netherlands.

Borys R.D., Hindman E.E. and Demott P.J., 1988

The chemical fractionation of atmospheric aerosol as a result of snow crystal formation and growth.  
*J. Atmos. Chem.*, 7, pp 213-239.

Bücher A., Dubief J. and Lucas C., 1983

Retombées estivales de poussières sahariennes sur l'Europe.  
*Rev. Géogr. Phys. Géol. Dynam.*, 24 (2), pp 153-165.

Bücher A., 1986

Recherches sur les poussières d'origine saharienne.  
Thèse de Doctorat d'Etat de l'Université Reims-Champagne-Ardenne, 290 pp.

Buijsman E., Maas H.F.M. and Asman W.A.H., 1987

Anthropogenic NH<sub>3</sub> emissions in Europe.  
*Atmos. Environ.*, 21 (5), pp 1009-1022.

Cadle R.D., 1980

A composition of volcanic with other fluxes of atmospheric trace gas constituents.  
*Reviews of Geophysics and Space Physics*, 18 (4), pp 746-752.

Calvert J.G., Lazrus A., Kok G.L., Heikes B.G., Walega J.G., Lind J. and Cantrell C.A., 1985

Chemical mechanisms of acid generation in the troposphere.  
*Nature*, Vol. 317, pp 27-35.

Casado H., Ezcurra A., Durana N., Albala J.L., Garcia C., Ureta I., Lacaux J.P. and Pham Van Dinh, 1989

Chemical composition of acid rain in the North of Spain : The EPOCA Program.  
*Atmos. Research*, 22, pp 297-306.

Chameides W.L. and Davis D.D., 1983

Aqueous-phase source of formic acid in clouds.  
*Nature*, Vol. 304, pp 427-429.

Charlson R.J. and Rodhe H., 1982

Factors controlling the acidity of natural rainwater.  
*Nature*, Vol. 295, pp 683-685.



**Chen L. and Duce R.A., 1983**

The source of sulfate, vanadium and mineral matter in aerosol particles over Bermuda.  
*Atm. Environ.*, 17 (10), pp 2055-2064.

**Cicerone R.J., 1981**

Halogens in the atmosphere.  
*Reviews of Geophysics and Space Physics*, 19 (1), pp 123-139.

**Collett Jr. J.L., Prévôt A.S.H., Staehelin J. and Waldvogel A., 1991**

Physical factors influencing winter precipitation chemistry.  
*Environ. Sci. Technol.*, 25 (4), pp 782-788.

**Coudé-Gaussen G., Rognon P., Bergametti G., Gomes L., Strauss B., Gros J.M. and Le Coustumer M.N., 1987**

Saharan dust on Fuerteventura Island (Canaries) : Chemical and mineralogical characteristics, air mass trajectories, and probable sources.  
*J. Geophys. Res.*, 92 (D8), pp 9753-9771.

**Coudé-Gaussen G., 1991**

Les poussières sahariennes, cycle sédimentaire et place dans les environnements et paléoenvironnements désertiques, Editions John Libbey Eurotext, Paris, 485 pp.

**Darzi M. and Winchester J.W., 1982**

Aerosol characteristics at Mauna Loa observatory, Hawaii, after East Asian dust storm episodes.  
*J. Geophys. Res.*, 87 (C2), pp 1251-1258.

**Davies T.D., Vincent C.E. and Brimblecombe P., 1982**

Preferential elution of strong acids from a Norwegian ice cap.  
*Nature*, Vol. 300, pp 161-163.

**Davies T.D., Brimblecombe P., Blackwood I.L., Tranter M. and Abrahams P.W., 1988**

Chemical composition of snow in the remote Scottish Highlands.  
*Acid Deposition at High Elevation Sites*, M.H. Unsworth and D. Fowler (eds.), Kluwer Academic Publishers, pp 517-539.

**Davies T.D., Tranter M., Jickells T.D., Abrahams P.W., Landsberger S., Jarvis K. and Pierce C.E., 1992**

Heavily-contaminated snowfalls in the remote Scottish Highlands : a consequence of regional-scale mixing and transport.  
*Atmos. Environ.*, 26A (1), pp 95-112.

**De Angelis M., Legrand M., Petit J.R., Barkov N.I., Korotkevitch Y.S. and Kotlyakov V.M., 1984**

Soluble and insoluble impurities along the 950 m deep Vostok ice core (Antarctica) - Climatic implications.  
*J. Atmos. Chem.*, 1, pp 215-239.

**De Angelis M. and Gaudichet A., 1991**

Saharan dust deposition over Mont Blanc (French Alps) during the last 30 years.  
*Tellus*, 43B, pp 61-75.

**Debelmas, 1974**

*Géologie de la France*, Tome 2 : Alpes Franco Italiennes, Masson & Cie Editeurs.

**Delmas R. and Aristarain A., 1978**

Recent evolution of strong acidity of snow at Mt. Blanc.  
*Atmospheric Pollution 1978, Studies in Environmental Science, Vol. 1*, M.M. Benarie (ed.), Proceedings of the 13th International Colloquium, Paris, France, 25-28 April 1978, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands, pp 233-237.

**Delmas V., 1989**

Chimie de la neige et de la fonte printanière au Casset (Alpes du Sud), influences des poussières minérales.  
Thèse nouveau régime de l'Université Paris VII, Publication n° 717 du LGGE, 205 pp.

**Ehhalt D.H. and Drummond J.W., 1988**

NO<sub>x</sub> sources and the tropospheric distribution of NO<sub>x</sub> during Stratoz III.  
*Tropospheric ozone*, Isaksen I.S.A. (ed.), D. Reidel Publishing Company, pp 217-237.

**Eriksson E., 1959**

The yearly circulation of chloride and sulfur in nature; meteorological, geochemical and pedological implications. Part I.  
*Tellus*, 11 (4), pp 375-403.

**Feniet C., 1990**

L'acide methanesulfonique dans la précipitation Antarctique, implications pour le cycle du soufre aux hautes latitudes.  
Thèse de Doctorat de l'Université Grenoble I, Publication n° 657 du LGGE, 260 pp.

**Galloway J.N., Likens G.E., Keene W.C. and Miller J.M., 1982**

The composition of precipitation in remote areas of the world.  
*J. Geophys. Res.*, 87 (11), pp 8771-8786.

**Galloway, J.N., 1990**

The intercontinental transport of sulfur and nitrogen.  
*The Long-range Atmospheric Transport of Natural and Contaminant Substances*, A.H. Knapp (ed.), Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, pp 87-104.

**Ganor E. and Mamane Y., 1982**

Transport of saharan dust across the Eastern Mediterranean.  
*Atmos. Environ.*, 16 (3), pp 581-587.

**Ganor E. and Pueschel R.F., 1988**

Composition of individual nitrate-containing particles in non-urban atmospheres of Colorado, U.S.A. and Tel Aviv, Israel.  
*Water, Air, and Soil Pollution*, 42, pp 169-181.



**Ganor E., 1991**

The composition of clay minerals transported to Israel as indicators of saharan dust emissions.

Atmos. Environ., 25A (12), pp 2657-2664.

**Ganor E., Foner H.A., Brenner S., Neeman E. and Lavi N., 1991**

The chemical composition of aerosols settling in Israel following dust storms.

Atmos. Environ., 25A (12), pp 2665-2670.

**Gaudichet A., Petit J.R., Lefevre R. and Lorius C., 1986**

An investigation by analytical transmission electron microscopy of individual insoluble microparticles from Antarctic (Dome C) ice core samples.

Tellus, 38B, pp 250-261.

**Giorcelli C., 1991**

La Valle d'Aosta : un corridoio inquinato ?

Collana Dossier RAI, No 1, Luglio 1991, RAI Radiotelevisione Italiana, Sede Regionale Della Valle d'Aosta, 112 pp.

**Graedel T.E. and Eisner T., 1988**

Atmospheric formic acid from formicine ants : a preliminary assessment.

Tellus, 40B, pp 335-339.

**Gunz D.W. and Hoffmann M.R., 1990**

Field investigations on the snow chemistry in Central and Southern California - II. Carbonyls and carboxylic acids.

Atmos. Environ., 24A (7), pp 1673-1684.

**Hartmann W.R., Andreae M.O. and Helas G., 1989**

Measurements of organic acids over Central Germany.

Atmos. Environ., 23 (7), pp 1531-1533.

**Heidam N.Z., 1982**

Atmospheric aerosol factor models, mass and missing data.

Atmos. Environ., 16 (8), pp 1923-1931.

**Hewitt A.D. and Cragin J.H., 1991**

Contamination of aqueous samples with formate and acetate from ambient air.

Atmos. Environ., 25A (2), pp 453-457.

**Iwasaka Y., Yamato M., Imasu R. and Ono A., 1988**

Transport of Asian dust (KOSA) particles ; importance of weak KOSA events on the geochemical cycle of soil particles.

Tellus, 40B, pp 494-503.

**Jacob D.J., 1986**

Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate.

J. Geophys. Res., 91 (D9), pp 9807-9826.

**Jacob D.J. and Wofsy S.C., 1988**

Photochemical production of carboxylic acids in a remote continental atmosphere.

Acid Deposition at High Elevation Sites, M.H. Unsworth and D. Fowler (eds.), Kluwer Academic Publishers, pp 73-92.

**Jaeschke W., Berresheim H. and Georgii H.W., 1983**

Sulfur emissions from Mt. Etna.

J. Geophys. Res., 87 (C9), pp 7253-7261.

**Jouzel J., Legrand M., Pinglot J.F., Pourchet M. and Reynaud L., 1984**

Chronologie d'un carottage de 20 m au Col du Dôme (Massif du Mont Blanc).

La Houille Blanche, No 6/7, pp 491-497.

**Keene W.C., Galloway J.N. and Holden Jr. J.D., 1983**

Measurement of weak organic acidity in precipitation from remote areas of the world.

J. Geophys. Res., 88 (C9), pp 5122-5130.

**Keene W.C. and Galloway J.N., 1984**

Organic acidity in precipitation of North America.

Atmos. Environ., 18 (11), pp 2491-2497.

**Keene W.C. and Galloway J.N., 1986**

Considerations regarding sources for formic and acetic acids in the troposphere.

J. Geophys. Res., 91 (D13), pp 14466-14474.

**Keene W.C. and Galloway J.N., 1988**

The biogeochemical cycling of formic and acetic acids through the troposphere : an overview of current understanding.

Tellus, 40B, pp 322-334.

**Kumai M., 1985**

Acidity of snow and its reduction by alkaline aerosols.

Annals of Glaciology, 6, pp 92-94.

**Legrand M., 1980**

Mesure de l'acidité et de la conductivité électrique des précipitations antarctiques.

Thèse de troisième cycle de l'Université Grenoble I, Publication n° 316 du LGGE, 109 pp.

**Legrand M., Aristarain A. and Delmas R.J., 1982**

Acid titration of polar snow.

Analytical Chemistry, 54, pp 1336-1339.

**Legrand M., De Angelis M. and Delmas R.J., 1984**

Ion chromatographic determination of common ions at ultratrace levels in Antarctic snow and ice.

Anal. Chim. Acta, 156, pp 181-192.

**Legrand M., 1985**

Chimie des neiges et glaces antarctiques : un reflet de l'environnement.

Thèse de Doctorat d'Etat de l'Université Grenoble I, Publication n° 478 du LGGE, 439 pp.



**Legrand M., 1987**

Chemistry of Antarctic snow and ice.  
*J. de Physique*, Colloque C1, Supplément au n° 3, Tome 48, pp 77-83.

**Legrand M.R. and Delmas R.J., 1987**

Experimental protocol for the chemical analysis of snow, firn and ice cores.  
*Seasonal Snowcovers : Physics, Chemistry and Hydrology*, NATO ASI Series C, Vol. 211, H.G. Jones and W.J. Orville-Thomas (eds.), D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, pp 225-254.

**Legrand M.R., Lorius C., Barkov N.I. and Petrov V.N., 1988**

Vostok (Antarctica) ice core : atmospheric chemistry changes over the last climatic cycle (160,000 years).

*Atmos. Environ.*, 22 (2), pp 317-331.

**Legrand M.R., Feniet-Saigne C., Saltzman E.S. and Germain C., 1992**

Spatial and temporal variations of methanesulfonic acid and non sea salt sulfate in Antarctic ice.

*J. Atmos. Chem.*, Vol. 14, n° 1-4, pp 245-260.

**Levin Z., Price C. and Ganor E., 1990**

The contribution of sulfate and desert aerosols to the acidification of clouds and rain in Israel.

*Atmos. Environ.*, 24A (5), pp 1143-1151.

**Li S.M. and Winchester J.W., 1990**

Particle size distribution and chemistry of late winter arctic aerosols.

*J. Geophys. Res.*, 95 (D9), pp 13897-13908.

**Lliboutry L., 1965**

*Traité de Glaciologie*, Tome II : Glaciers, Variations du Climat, Sols Gelés, Masson & Cie Editeurs, Paris, 1040 pp.

**Lliboutry L., Briat M., Creseveur M. and Pourchet M., 1976**

15 m deep temperatures in the glaciers of Mont Blanc (French Alps).

*J. Glaciol.*, Vol. 16, n° 74, pp 197-203.

**Logan J.A., 1983**

Nitrogen oxides in the troposphere : global and regional budgets.

*J. Geophys. Res.*, 88 (C15), pp 10785-10807.

**Losno R., Bergametti G., Carlier P. and Mouvier G., 1991**

Major ions in marine rainwater with attention to sources of alkaline and acidic species.

*Atmos. Environ.*, 25A (3/4), pp 763-770.

**Lübker B. and De Tilly S., 1989**

The OECD-map emission inventory for SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and VOC in Western Europe.

*Atmos. Environ.*, 23 (1), pp 3-15.

**Loye-Pilot M.D., Martin J.M. and Morelli J., 1986**

Influence of saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean.  
*Nature*, Vol. 321, pp 427-428.

**Lyons W.B., Wake C. and Mayewski P.A., 1991**

Chemistry of snow from high altitude, mid/low latitude glaciers.

*Seasonal Snowpacks - Processes of Compositional Change*, T.D. Davies et al (eds.), NATO ASI series, Vol. G 28, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp 359-383.

**Mahadevan T.N., Meenakshy V. and Mishra U.C., 1986**

Fluoride cycling in nature through precipitation.

*Atmos. Environ.*, 20 (9), pp 1745-1749.

**Mamane Y. and Gottlieb J., 1990**

Heterogeneous reaction of nitrogen oxides on sea salt and mineral particles - a single particle approach.

*J. Aerosol Sci.*, Vol. 21, Suppl. 1, pp S225-S228.

**Marquardt W. and Ihle P., 1988**

Acidic and alkaline precipitation components in the mesoscale range under the aspect of meteorological factors and the emissions.

*Atmos. Environ.*, 22 (12), pp 2707-2713.

**Maupetit F. and Delmas R.J., 1991**

Glaciochemical study of four glaciers from the French Alps : preliminary results.

The Proceedings of EUROTRAC Symposium '90, P. Borrell et al (eds.), SPB Academic Publishing bv, The Hague, The Netherlands, pp 57-60.

**Maupetit F., Delmas R.J., Wagenbach D., Geis K., Schwikowski M., Baltensperger U., Gäggeler H.W., Novo A., Rossi G.C., Nickus U., Kuhn M., Bendetta G., Winiwarter W. and Puxbaum H., 1992a**

Nitrate and sulfate in alpine glacier snow : preliminary results from 1991 SNOSP campaign.

*ALPTRAC Annual Report 1991*, EUROTRAC Annual Report 1991, EUROTRAC ISS, Garmisch-Partenkirchen.

**Maupetit F., Delmas R.J., Wagenbach D., Geis K., Schwikowski M., Baltensperger U., Gäggeler H.W., Novo A., Rossi G.C., Bendetta G., Nickus U., Kuhn M., Winiwarter W. and Puxbaum H., 1992b**

Chemical composition of alpine glacier snow during 1991 SNOSP campaign : an overview of its spatial variability.

Poster présenté au EUROTRAC Symposium '92, Garmisch-Partenkirchen, 23-27 Mars 1992.

**Mayewski P.A., Lyons W.B., Spencer M.J., Twickler M.S., Buck C.F. and Whitlow S., 1990a**

An ice-core record of atmospheric response to anthropogenic sulphate and nitrate.

*Nature*, Vol. 346, pp 554-556.



**Mayewski P.A., Spencer M.J., Twickler M.S. and Whitlow S., 1990b**  
A glaciochemical survey of the Summit region, Greenland.  
*Annals of Glaciology*, 14, pp 186-190.

**Mitchell D.L. and Lamb D., 1989**  
Influence of riming on the chemical composition of snow in winter orographic storms.  
*J. Geophys. Res.*, 94 (D12), pp 14831-14840.

**Möller D., 1984**  
Estimation of the global man-made sulphur emission.  
*Atmos. Environ.*, 18 (1), pp 19-27.

**Munger J.W., Collett Jr. J., Daube Jr. B.C. and Hoffmann M.R., 1989**  
Carboxylic acids and carbonyl compounds in Southern California clouds and fogs.  
*Tellus*, 41B, pp 230-242.

**Nedelec P., 1991**  
Mise au point d'un analyseur d'oxydes d'azote à haute sensibilité, application à l'étude de l'ozone et de ses précurseurs dans la troposphère.  
Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, 133 pp.

**Neftel A., Beer J., Oeschger H., Zürcher F. and Finkel R.C., 1985**  
Sulphate and nitrate concentrations in snow from South Greenland 1895-1978.  
*Nature*, Vol. 314, pp 611-613.

**Neftel A., Sigg A. and Zürcher F., 1987**  
Acid deposition in a snow field at 2500 m.a.s.l. in Switzerland.  
*Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, Proceedings of the Fourth European Symposium, G. Angeletti and G. Restelli (eds.), Stresa, Italy, 23-25 September 1986, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, pp 500-510.

**Noll K.E., Draftz R. and Fang K.Y.P., 1987**  
The composition of atmospheric coarse particles at an urban and non-urban site.  
*Atmos. Environ.*, 21 (12), pp 2717-2721.

**Norton, 1985**  
Measurements of formate and acetate in precipitation at Niwot Ridge and Boulder, Colorado.  
*Geophys. Res. Lett.*, Vol 12 (11), pp 769-772.

**Okada K., Naruse H., Tanaka T., Nemoto O., Iwasaka Y., Wu P.M., Ono A., Duce R.A., Uematsu M., Merrill J.T. and Arao K., 1990**  
X-ray spectrometry of individual Asian dust-storm particles over the Japanese Islands and the North Pacific Ocean.  
*Atmos. Environ.*, 24A (6), pp 1369-1378.

**Pacyna J.M., Larssen S. and Semb A., 1991**  
European survey for NO<sub>x</sub> emissions with emphasis on Eastern Europe.  
*Atmos. Environ.*, 25A (2), pp 425-439.

**Paquet H., Coudé-Gaussen G. and Rognon P., 1984**  
Etude minéralogique de poussières sahariennes le long d'un itinéraire entre 19° et 35° de latitude nord.  
*Rev. Géol. Dyn. Géogr. Phys.*, 25 (4), pp 257-265.

**Penkett S.A. and Brice K.A., 1986**  
The spring maximum in photo-oxidants in the Northern Hemisphere troposphere.  
*Nature*, Vol. 319, pp 655-657.

**Prodi F. and Fea G., 1978**  
Transport and deposition of saharan dust over Alps.  
Proceedings of the 15th International Tagung für Alpine Meteorologie, Grindelwald, 19-23 September 1978, National Technical Information Service Publishers, Springfield, Zentralanstalt's Report 40-41, 1, pp 179-182.

**Prodi F. and Fea G., 1979**  
A case of transport and deposition of saharan dust over the Italian Peninsula and Southern Europe.  
*J. Geophys. Res.*, 84 (C11), pp 6951-6960.

**Prospero J.M. and Savoie D.L., 1989**  
Effect of continental sources on nitrate concentrations over the Pacific Ocean.  
*Nature*, Vol. 339, pp 687-689.

**Prospero J.M., 1990**  
Mineral-aerosol transport to the North Atlantic and North Pacific : the impact of african and asian sources.  
*The Long-range Atmospheric Transport of Natural and Contaminant Substances*, A.H. Knapp (ed.), Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, pp 59-86.

**Psenner R. and Nickus U., 1986**  
Snow chemistry of a glacier in the Central Eastern Alps (Hintereisferner, Tyrol, Austria).  
*Zeitschrift für Gletscherkunde und Glazialgeologie*, Band 22, Heft 1, pp 1-18.

**Puxbaum H., Rosenberg C., Gregori M., Lanzerstorfer C., Ober E. and Winiwarter W., 1988**  
Atmospheric concentrations of formic and acetic acid and related compounds in Eastern and Northern Austria.  
*Atmos. Environ.*, 22 (12), pp 2841-2850.

**Puxbaum H., Kovar A. and Kalina M., 1991**  
Chemical composition and fluxes of wet deposition at elevated sites (700-3105 m.a.s.l.) in the Eastern Alps (Austria).  
*Seasonal Snowpacks - Processes of Compositional Change*, T.D. Davies et al (eds.), NATO ASI series, Vol. G 28, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp 273-297.

**Rodhe H., Crutzen P. and Vanderpol A., 1981**  
Formation of sulfuric and nitric acid in the atmosphere during long-range transport.  
*Tellus*, 33, pp 132-141.



- Ronseaux F. and Delmas R.J., 1988**  
Chemical composition of bulk atmospheric deposition to snow at Col de la Brenva (Mt. Blanc area).  
Acid Deposition at High Elevation Sites, M.H. Unsworth and D. Fowler (eds.), Kluwer Academic Publishers, pp 491-510.
- Saigne C., Kirchner S. and Legrand M.R., 1987**  
Ion chromatographic measurements of ammonium, fluoride, acetate, formate and methanesulfonate at very low levels in Antarctic ice.  
Anal. Chim. Acta, 203, pp 11-21.
- Schotterer U., Oeschger H., Wagenbach D. and Münnich K.O., 1985**  
Information on paleo-precipitation on a high-altitude glacier Monte Rosa, Switzerland.  
Zeitschrift für Gletscherkunde und Glazialgeologie, Band 21, pp 379-388.
- Schütz L. and Seibert M., 1987**  
Mineral aerosols and source identification.  
J. Aerosol Sci., 18 (1), pp 1-10.
- Schütz L., Prospero J.M., Buat-Ménard P., Harriss R., Carvalho R.A.C., Heidam N.Z., Cruzado A. and Jaenicke R., 1990**  
The long-range transport of mineral aerosols : Group report.  
The Long-range Atmospheric Transport of Natural and Contaminant Substances, A.H. Knapp (ed.), Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, pp 197-229.
- Schwikowski M., Gäggeler H., Gloor M., Keil R. and Jost D.T., 1990**  
Measurements of concentration, chemical composition and size distribution of background aerosol at high alpine stations.  
J. Aerosol Sci., Vol. 21, Suppl. 1, pp S321-S324.
- Schwikowski M., Maupetit F., Winiwarter W., Seibert P. and Tschiersch J., 1992**  
A single case study of saharan dust in March 1990.  
Poster présenté au EUROTRAC Symposium '92, Garmisch-Partenkirchen, 23-27 Mars 1992.
- Sequeira R., 1982**  
Chemistry of precipitation at high altitudes : inter-relation of acid-base components.  
Atmos. Environ., 16 (2), pp 329-335.
- Sequeira R., 1991**  
A note on the consumption of acid through cation exchange with clay minerals in atmospheric precipitation.  
Atmos. Environ., 25A (2), pp 487-490.
- Sievering H., 1987**  
Midwest/Western/Eastern U.S. precipitation and aerosol sulfate : differences attributable to natural source inputs ?  
Atmos. Environ., 21 (12), pp 2525-2530.
- Stumm W. and Morgan J.J., 1970**  
Aquatic Chemistry, Wiley-Interscience, J. Wiley & Sons, Inc., New York, 583 pp.

- Symonds R.B., Rose W.I. and Reed M.H., 1988**  
Contribution of Cl<sup>-</sup> and F<sup>-</sup> bearing gases to the atmosphere by volcanoes.  
Nature, Vol. 334, pp 415-418.
- Talbot R.W., Harriss R.C., Browell E.V., Gregory G.L., Sebacher D.I. and Beck S.M., 1986**  
Distribution and geochemistry of aerosols in the tropical North Atlantic troposphere : relationship to saharan dust.  
J. Geophys. Res., 91 (D4), pp 5173-5182.
- Talbot R.W., Beecher K.M., Harriss R.C. and Cofer III W.R., 1988**  
Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a mid-latitude temperate site.  
J. Geophys. Res., 93 (D2), pp 1638-1652.
- Thurston G.D. and Spengler J.D., 1985**  
A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in the metropolitan Boston.  
Atmos. Environ., 19 (1), pp 9-25.
- Tranter M., Davies T.D., Abrahams P.W., Blackwood I., Brimblecombe P. and Vincent C.E., 1987**  
Spatial variability in the chemical composition of snowcover in a small, remote, Scottish catchment.  
Atmos. Environ., 21 (4), pp 853-862.
- Tschiersch J., Hietel B., Schramel P. and Trautner F., 1990**  
Saharan dust at Jungfraujoch.  
J. Aerosol Sci., Vol. 21, Suppl. 1, pp S357-S360.
- Valla F., 1991**  
Bilan du glacier de Sarennes, saison 1989-90, 42ème cycle.  
Papier présenté à la réunion de la Section de Glaciologie de la Société Hydrotechnique de France, Grenoble, 25-26 Mars 1991.
- Wagenbach D., Münnich K.O., Schotterer U. and Oeschger H., 1988**  
The anthropogenic impact on snow chemistry at Colle Gnifetti, Swiss Alps.  
Annals of Glaciology, 10, pp 183-187.
- Wagenbach D., 1989**  
Environmental records in alpine glaciers.  
The Environmental Record in Glaciers and Ice Sheets, H. Oeschger and C.C. Langway Jr. (eds.), John Wiley & Sons Limited, S. Bernhard, Dahlem Konferenzen 1989, pp 69-83.
- Wagenbach D. and Geis K., 1989**  
The mineral dust record in a high altitude alpine glacier (Colle Gnifetti, Swiss Alps).  
Paleoclimatology and Paleometeorology : Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport, M. Leinen and M. Sarnthein (eds.), Kluwer Academic Publishers, pp 543-564.



**Wake C.P., 1989**

Glaciochemical investigations as a tool for determining the spatial and seasonal variation of snow accumulation in the Central Karakoram, Northern Pakistan.  
Annals of Glaciology, 13, pp 279-284.

**Warneck P., 1988**

Chemistry of the Natural Atmosphere, International Geophysics Series, Volume 41, R. Dmowska and J.R. Holton (eds.), Academic Press Inc., Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, 757 pp.

**Weddeling P., Geis K., Wagenbach D., Maupetit F. and Delmas R.J., 1992**

Recent chemical and isotopic properties of high altitude alpine glaciers.  
 Poster présenté au EUROTRAC Symposium '92, Garmisch-Partenkirchen, 23-27 Mars 1992.

**Whelpdale D.M., Eliassen A., Galloway J.N., Dovland H. and Miller J.M., 1988**

The transatlantic transport of sulfur.  
Tellus, 40B, pp 1-15.

**Whelpdale D.M. and Moody J.L., 1990**

Large-scale meteorological regimes and transport processes.  
The Long-range Atmospheric Transport of Natural and Contaminant Substances, A.H. Knapp (ed.), Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, pp 3-36.

**Wilkniss P.E. and Bressan D.J., 1972**

Fractionation of the elements F, Cl, Na, and K at the sea-air interface.  
J. Geophys. Res., 77 (27), pp 5307-5315.

**Winchester J.W. and Wang M.X., 1989**

Acid-base balance in aerosol components of the Asia-Pacific region.  
Tellus, 41B, pp 323-337.

**Winiwarter W., Puxbaum H., Fuzzi S., Facchini M.C., Orsi G., Beltz N., Enderle K. and Jaeschke W., 1988**

Organic acid gas and liquid-phase measurements in Po Valley fall-winter conditions in the presence of fog.  
Tellus, 40B, pp 348-357.

**Winiwarter W., Vitovec W. and Puxbaum H., 1990**

Organic acids and other trace compounds at a high elevation site in the Austrian Alps.  
 Papier présenté au 7<sup>ème</sup> International Symposium of the Commission on Atmospheric Chemistry and Global Pollution, Chamrousse, France, 5-11 Septembre 1990.

**Winiwarter W., Puxbaum H., Vitovec W., Werner R. and Böhm R., 1991**

Chemical composition of wintertime deposition on a glacier in the Austrian Central Alps - an eight year record.  
 Papier présenté à la XX General Assembly IUGG, Vienna, 11-24 August 1991.

**Wolff G.T., 1984**

On the nature of nitrate in coarse continental aerosols.  
Atmos. Environ., 18 (5), pp 977-981.

**Résumé**



**RESUME :**

Le manteau neigeux de 4 glaciers de haute altitude (3000-3500 m) des Alpes Françaises a été échantillonné à la fin de la période d'accumulation, pendant 3 saisons consécutives. En complément, des échantillonnages de neige fraîche ont été réalisés après chaque précipitation sur un des glaciers étudiés. Un carottage de 13 m couvrant 3,5 années sur un glacier froid (Col du Dôme, 4250 m, Massif du Mont Blanc) ne subissant donc pas la percolation estivale, a permis de retracer la chimie de la précipitation annuelle dans son intégralité.

L'analyse des ions majeurs ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) et des acides organiques ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HCOO}^-$ ) par chromatographie ionique et par titration acide nous a permis, pour la première fois, d'équilibrer la balance ionique de la précipitation alpine. Au total, les analyses chimiques ont porté sur environ 800 échantillons.

La neige alpine a un caractère légèrement acide ( $0 < \text{H}^+ < 20 \text{ } \mu\text{eq.l}^{-1}$ , soit  $4,70 < \text{pH} < 5,65$ ). L'acidité est due essentiellement à l'ion nitrate, et à la fraction d'acide sulfurique non neutralisée par l'ammoniac et les aérosols minéraux basiques. Les précipitations les plus acides reflètent l'influence des émissions de polluants des régions européennes fortement industrialisées. Le dépôt de la plupart des espèces chimiques est très homogène sur l'ensemble des glaciers des Alpes Françaises pour les 3 années couvertes par cette étude, et sur l'ensemble de l'arc alpin en 1991. Par contre, c'est une source de pollution locale qui doit être responsable de l'acidité deux fois plus importante de la neige du Col du Midi (Massif du Mont Blanc). Tous les ions majeurs présentent des variations saisonnières bien marquées avec des concentrations très basses en hiver (comparables à celles des régions polaires), augmentant au printemps et passant par un maximum d'été, cette tendance s'expliquant surtout par un effet de transport vertical depuis les basses couches troposphériques favorisé au printemps et en été.

Les arrivées de poussières minérales basiques originaires du Sahara (comme le confirment les analyses minéralogiques et les trajectographies de masses d'air), affectent de façon ponctuelle les hautes régions alpines, la neige étant alors alcaline ( $5,65 < \text{pH} < 7,8$ ). Ces apports de matière minérales (grandes quantités de  $\text{CaCO}_3$ ) favorisent des réactions de neutralisation acide/base pendant leur transport avec les composés atmosphériques acides ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et éventuellement  $\text{HF}$ ), augmentant ainsi leur dépôt.

Les concentrations des acides organiques sont généralement faibles dans la neige alpine ( $< 1 \text{ } \mu\text{eq.l}^{-1}$ ). Même si ces ions ne participent pas de manière significative au bilan d'acidité et au bilan ionique, ils apparaissent comme des composés intéressants pour étudier les réactions de photo-oxydation de l'atmosphère de bruit de fond. Cependant, leur incorporation dans la neige semble dépendante du pH, et nous proposons que la reprise de ces composés par les cristaux de neige est très peu efficace, du fait de leur ré-émission vers la phase gazeuse. Les variations saisonnières de  $\text{HCOO}^-$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  dans la neige alpine suggèrent que leurs sources sont principalement naturelles.

L'ion fluorure est présent dans la neige alpine à des niveaux de concentrations de l'ordre du ppb. Les fortes teneurs en  $\text{F}^-$  associées aux événements sahariens suggèrent l'importance ponctuelle de la source terrigène, et d'éventuelles réactions de neutralisation de l'acide fluorhydrique par les particules minérales basiques. Au printemps et en été, les émissions de  $\text{HF}$  d'origine anthropique permettent vraisemblablement d'expliquer le bruit de fond de fluor observé hors événements sahariens.



**Annexes**



**ANNEXE 1 : Cartes détaillées des sites de prélèvement**

Extraits des cartes présentant les sites de prélèvements (approximativement indiqués par une flèche) :

La Grave: Carte touristique I.G.N. (1/25.000) n° 241, Massif des Ecrins, Meije-Pelvoux.

Alpe d'Huez: Carte I.G.N. (1/25.000) Série bleue n° 3435 ouest, Mont-de-Lans, les Deux-Alpes, les Grandes Rousses.

Tignes: Carte touristique I.G.N. (1/25.000) n° 237, Massif de la Vanoise, Haute Maurienne.

Chamonix: Carte I.G.N. (1/25.000) Série bleue n° 3531 est, St-Gervais-les-bains, Mont Blanc.

Col du Dôme: Carte I.G.N. (1/25.000) Série bleue n° 3531 est, St-Gervais-les-bains, Mont Blanc.



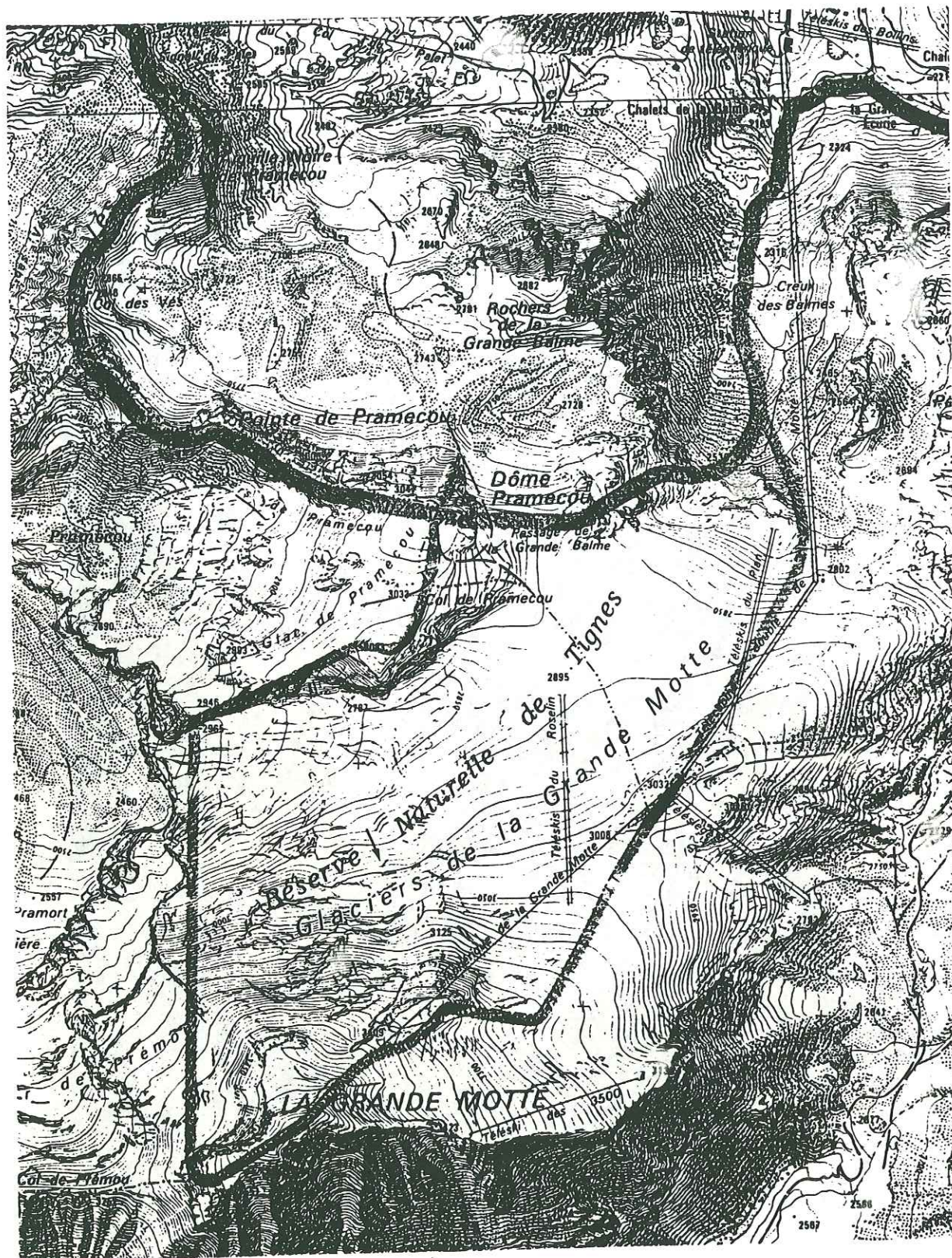


**Figure A1 :** Carte (1/25.000) du glacier de la Girose présentant le site de prélèvement La Grave.

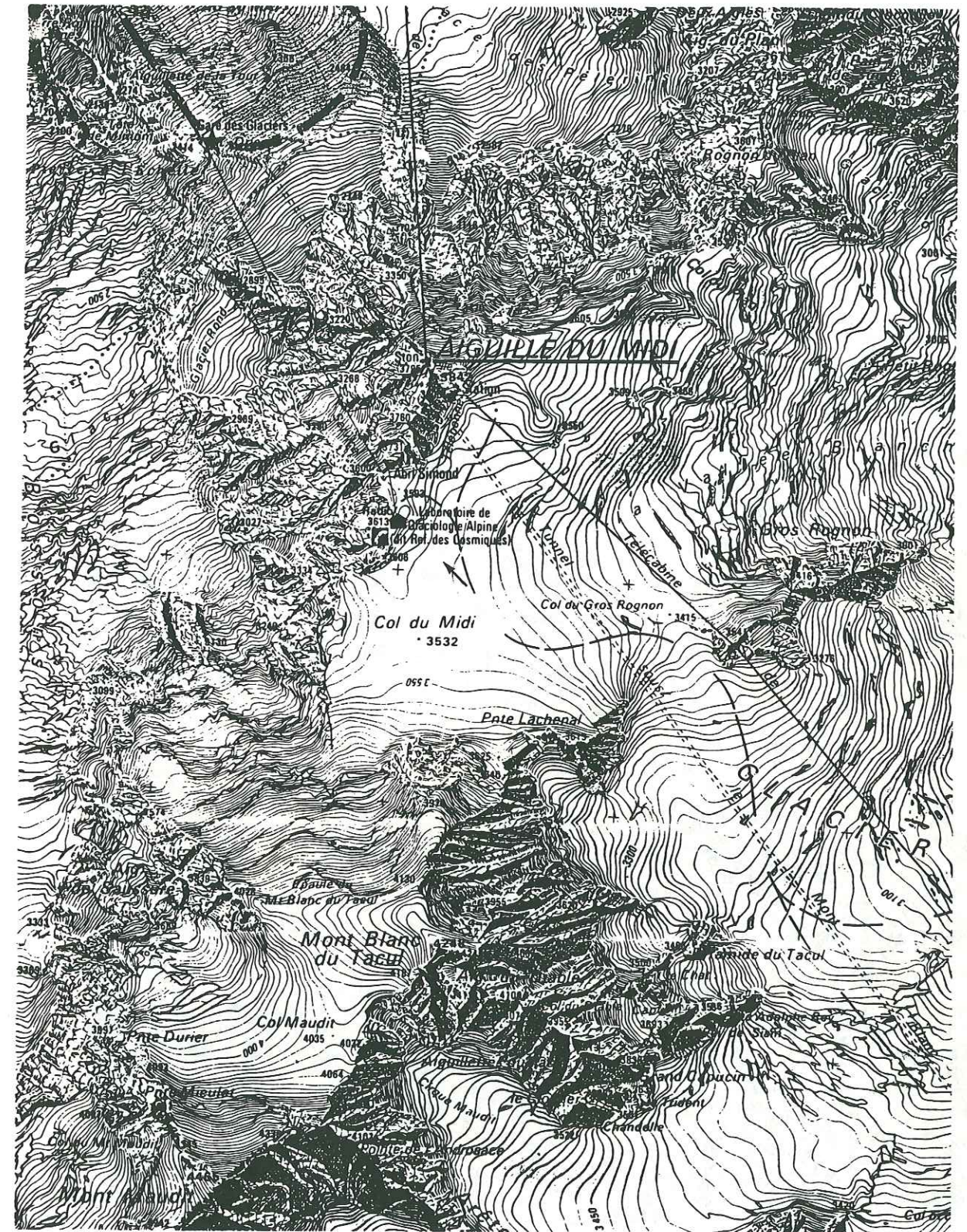


**Figure A2 :** Carte (1/25.000) du glacier du Grand Sablat présentant le site de prélèvement Alpe d'Huez.





**Figure A3 :** Carte (1/25.000) des glaciers de la Grande Motte présentant le site de prélèvement Tignes.



**Figure A4 :** Carte (1/25.000) du Col du Midi présentant le site de prélèvement Chamonix.





Figure A5 : Carte (1/25.000) du Mont Blanc présentant le site de prélèvement du Col du Dôme.

## ANNEXE 2 : Etalonnages (et calcul d'erreur) utilisés pour l'analyse en chromatographie ionique

L'erreur (e) au seuil de confiance de 5% est calculée grâce à la formule :

$$e = (t.S_h)/p$$

où t représente le coefficient de la loi de Student à n - 2 degrés de liberté (n étant le nombre de points de la regression linéaire), p la pente de la droite de regression linéaire, et  $S_h$  la variance totale de la hauteur du pic :

$$S_h^2 = S_2^2 \cdot (1 + 1/n)$$

$S_2^2$  est la variance résiduelle autour de la droite de regression linéaire :

$$S_2^2 = \Sigma(h_i - h_i')^2 / (n - 1)$$

$h_i$  est la hauteur mesurée d'un pic pour un échantillon i (de concentration  $C_i$ ) de la regression linéaire,  $h_i'$  étant la hauteur calculée par la regression linéaire.

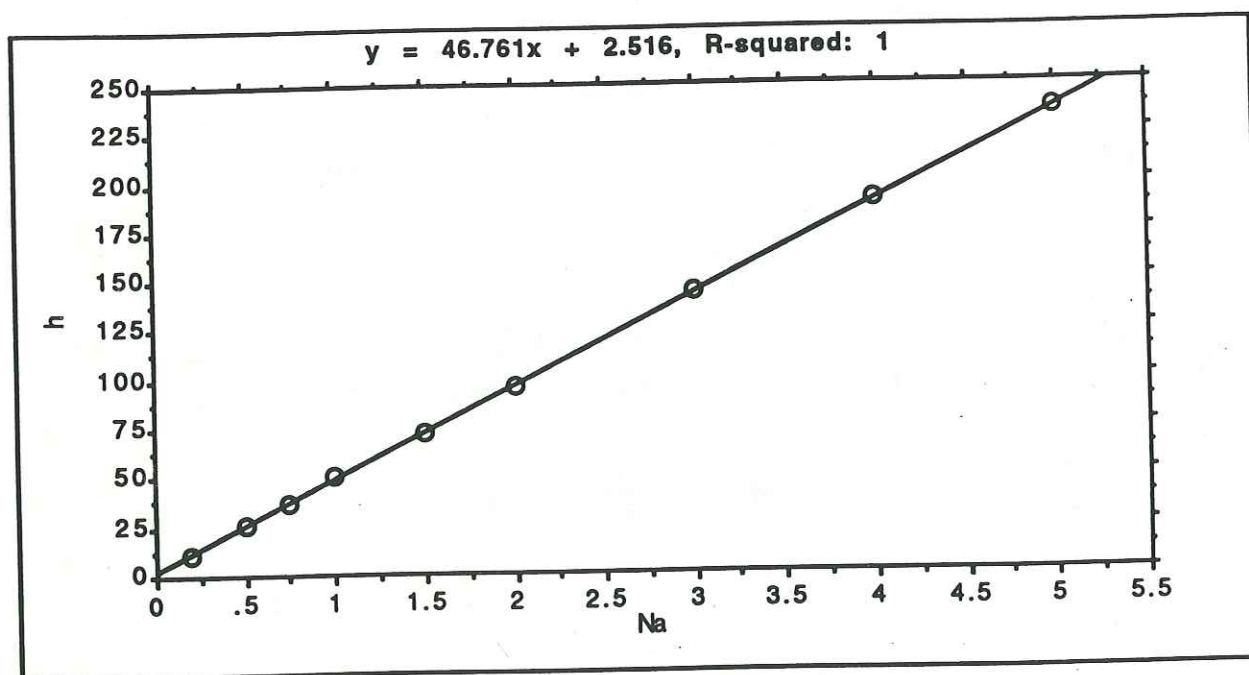


C	0,2	0,5	0,75	1	1,5	2	3	4	5
h	11	26,5	37,5	50	73	95	143	190	236

**Tableau A1 :** Etalonnage de  $\text{Na}^+$  sur le chromatographe Dionex 2010i (unités;  $C : \mu\text{eq.l}^{-1}$ ,  $h : \text{mm}$ ).

Paramètres de la regression linéaire :

$$h = 46,76.C + 2,5 ; r = 0,9999 ; e = \pm 0,03$$



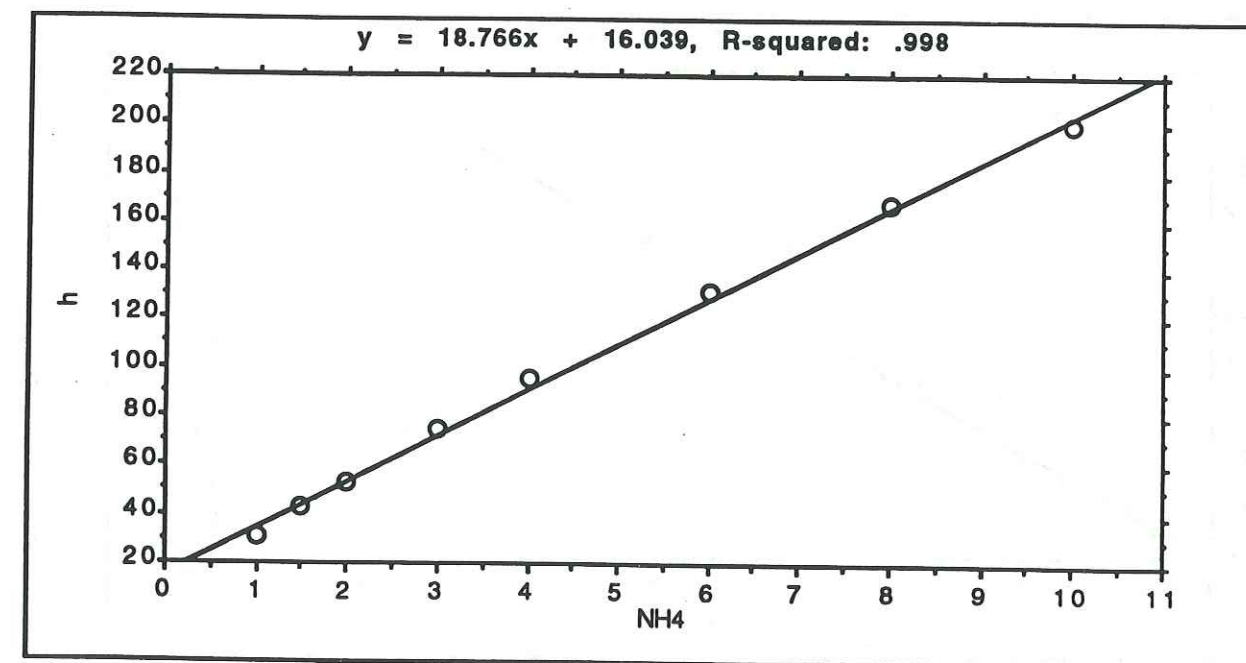
**Figure A6 :** Droite d'étalonnage  $h = f(C)$  de  $\text{Na}^+$  sur le chromatographe Dionex 2010i (unités;  $C : \mu\text{eq.l}^{-1}$ ,  $h : \text{mm}$ ).

C	1	1,5	2	3	4	6	8	10
h	31	42,5	53	75	95	131	167	200

**Tableau A2 :** Etalonnage de  $\text{NH}_4^+$  sur le chromatographe Dionex 2010i (unités;  $C : \mu\text{eq.l}^{-1}$ ,  $h : \text{mm}$ ).

Paramètres de la regression linéaire :

$$h = 18,8.c + 16 ; r = 0,9989 ; e = \pm 0,40$$



**Figure A7 :** Droite d'étalonnage  $h = f(C)$  de  $\text{NH}_4^+$  sur le chromatographe Dionex 2010i, (unités;  $C : \mu\text{eq.l}^{-1}$ ,  $h : \text{mm}$ ).

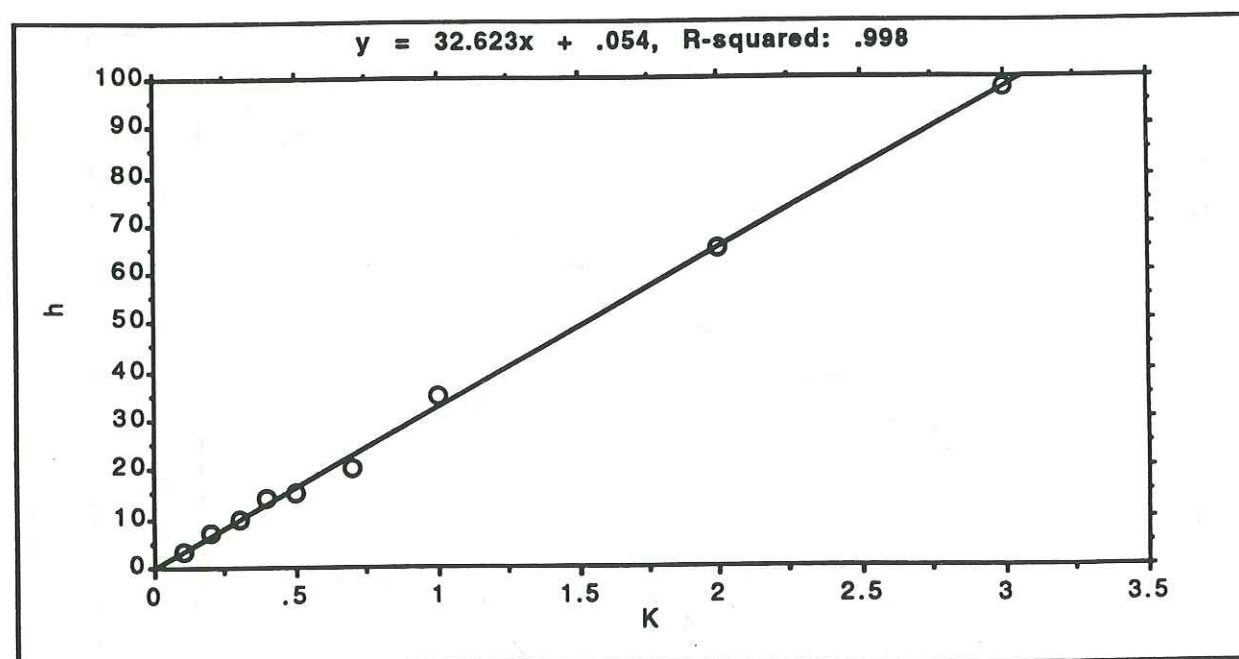


C	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7	1	2	3
h	3,5	7	10	14	15,5	20	35	65	98

**Tableau A3 :** Etalonnage de  $K^+$  sur le chromatographe Dionex 2010i (unités;  $C : \mu\text{eq.l}^{-1}$ ,  $h : \text{mm}$ ).

Paramètres de la regression linéaire :

$$h = 32,6.C + 0,05 ; r = 0,9990 ; e = \pm 0,10$$



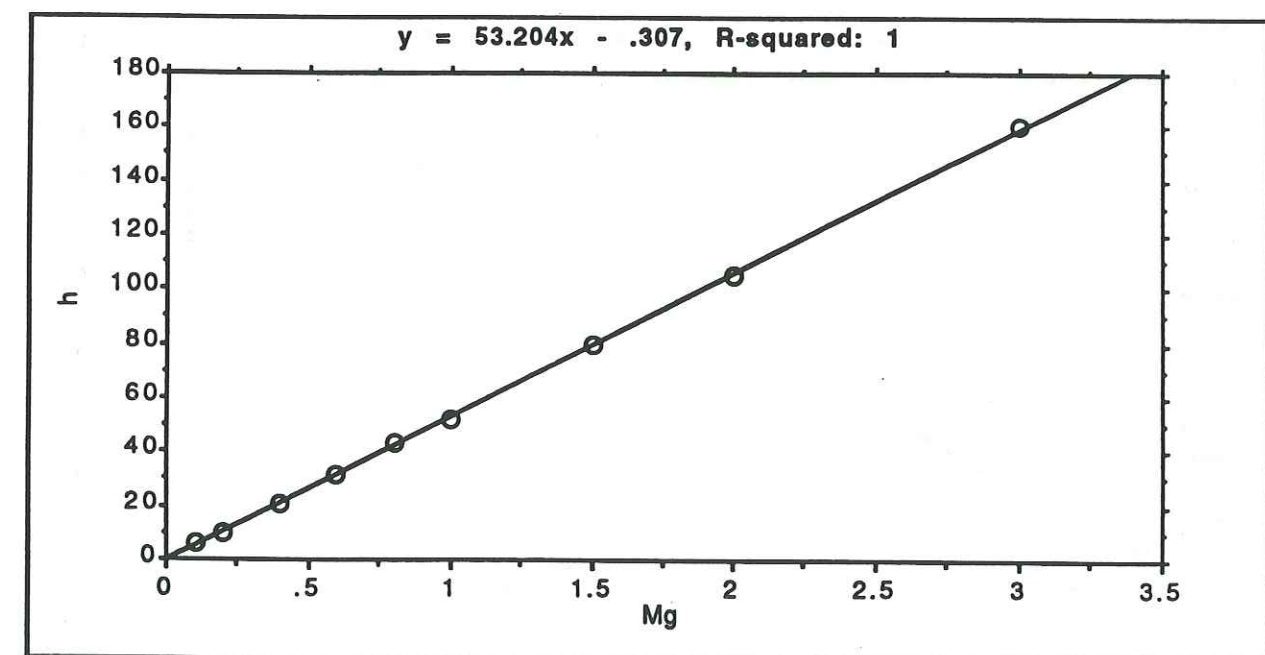
**Figure A8 :** Droite d'étalonnage  $h = f(C)$  de  $K^+$  sur le chromatographe Dionex 2010i (unités;  $C : \mu\text{eq.l}^{-1}$ ,  $h : \text{mm}$ ).

C	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,5	2	3
h	6	10	21	31	43	52	80	105	160

**Tableau A4 :** Etalonnage de  $Mg^{2+}$  sur le chromatographe Dionex 2010i (unités;  $C : \mu\text{eq.l}^{-1}$ ,  $h : \text{mm}$ ).

Paramètres de la regression linéaire :

$$h = 53,2.C + 0,3 ; r = 0,9999 ; e = \pm 0,04$$



**Figure A9 :** Droite d'étalonnage  $h = f(C)$  de  $Mg^{2+}$  sur le chromatographe Dionex 2010i (unités;  $C : \mu\text{eq.l}^{-1}$ ,  $h : \text{mm}$ ).

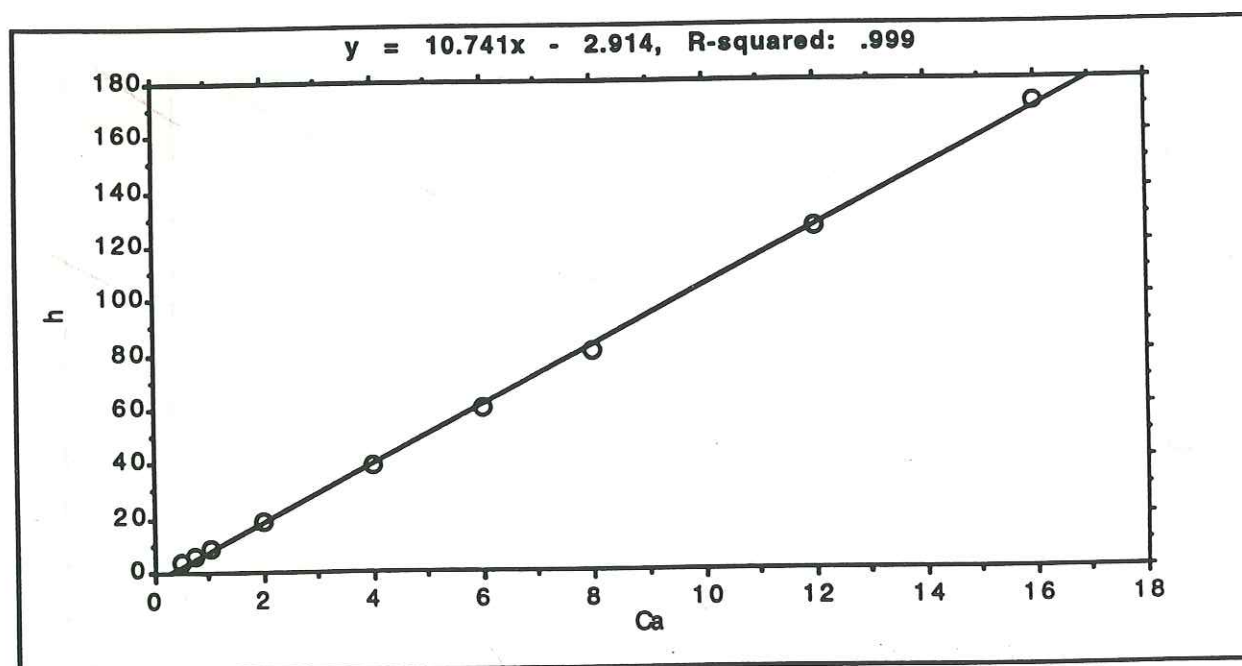


C	0,5	0,75	1	2	4	6	8	12	16
h	3,5	6	9	18,5	39	60	81	125,5	171

**Tableau A5 :** Etalonnage de  $\text{Ca}^{2+}$  sur le chromatographe Dionex 2010i (unités;  $C : \mu\text{eq.l}^{-1}$ ,  $h : \text{mm}$ ).

Paramètres de la regression linéaire :

$$h = 10,74.C - 2,9 ; r = 0,9997 ; e = \pm 0,30$$



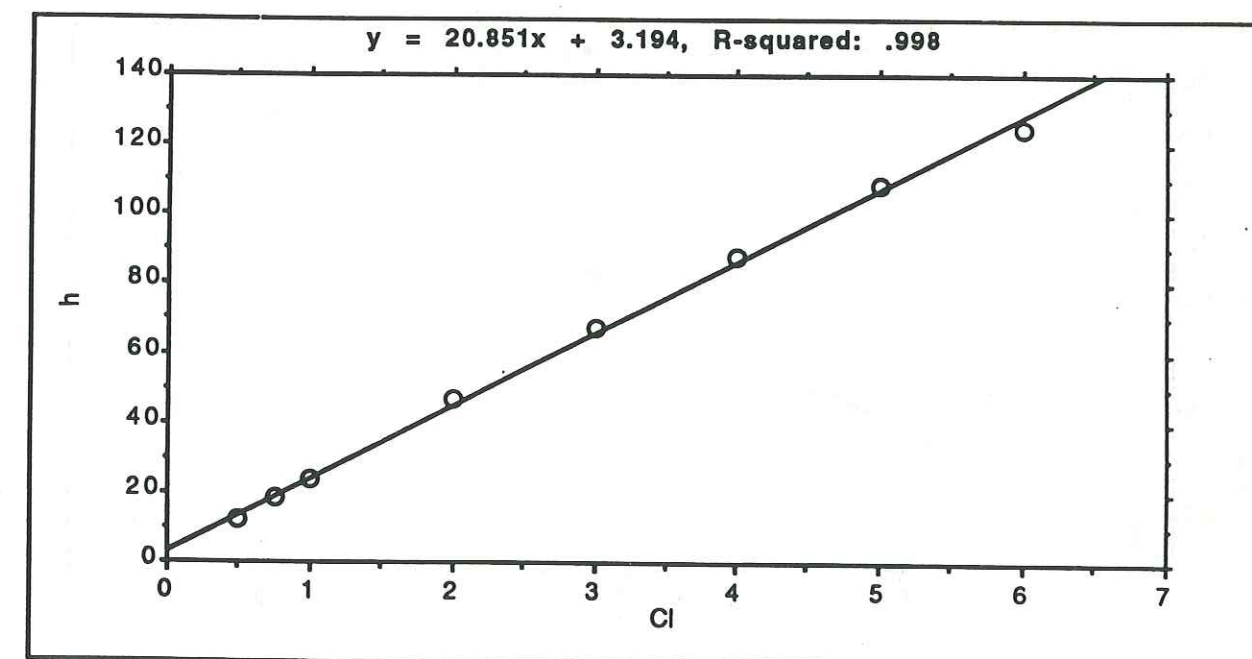
**Figure A10 :** Droite d'étalonnage  $h = f(C)$  de  $\text{Ca}^{2+}$  sur le chromatographe Dionex 2010i (unités;  $C : \mu\text{eq.l}^{-1}$ ,  $h : \text{mm}$ ).

C	0,5	0,75	1	2	3	4	5	6
h	12	18	23,5	46,5	67,5	88	109	125

**Tableau A6 :** Etalonnage de  $\text{Cl}^-$  sur le chromatographe Dionex 2010i (unités;  $C : \mu\text{eq.l}^{-1}$ ,  $h : \text{mm}$ ).

Paramètres de la regression linéaire :

$$h = 20,85.C + 3,2 ; r = 0,9991 ; e = \pm 0,23$$



**Figure A11 :** Droite d'étalonnage  $h = f(C)$  de  $\text{Cl}^-$  sur le chromatographe Dionex 2010i (unités;  $C : \mu\text{eq.l}^{-1}$ ,  $h : \text{mm}$ ).

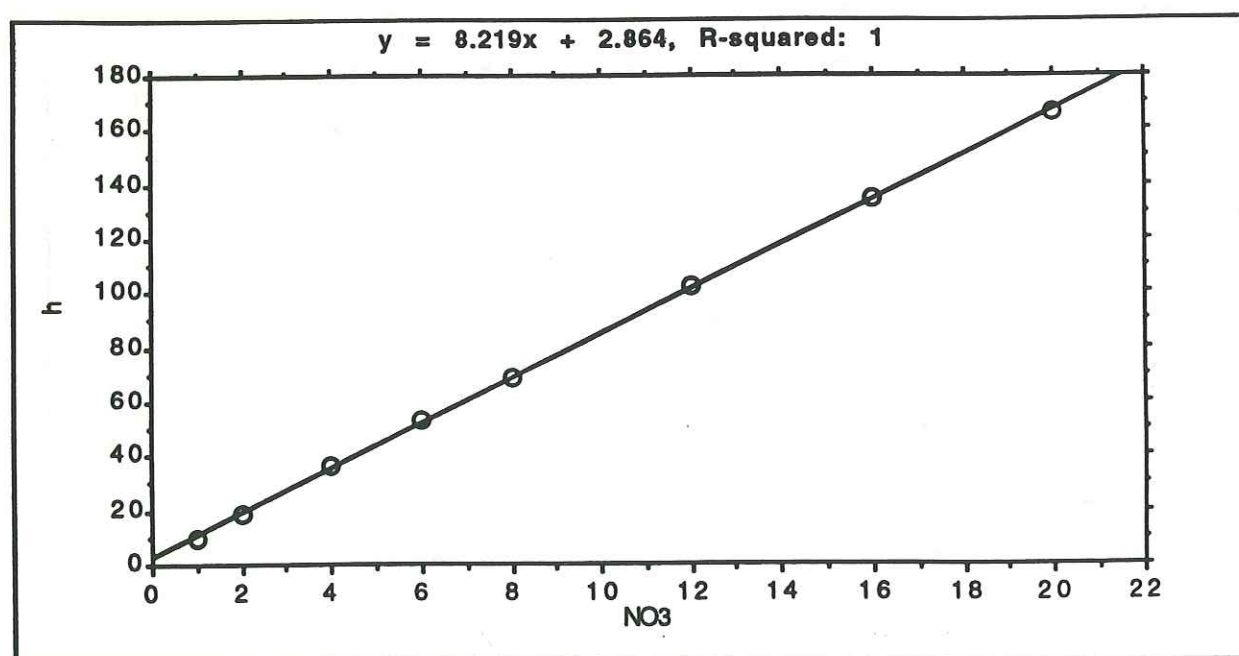


C	1	2	4	6	8	12	16	20
h	10	18,5	36,5	53	69	102	135	166

**Tableau A7 :** Etalonnage de  $\text{NO}_3^-$  sur le chromatographe Dionex 2010i (unités; C :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ , h : mm).

Paramètres de la regression linéaire :

$$h = 8,22.C + 2,86 ; r = 0,9999 ; e = \pm 0,28$$



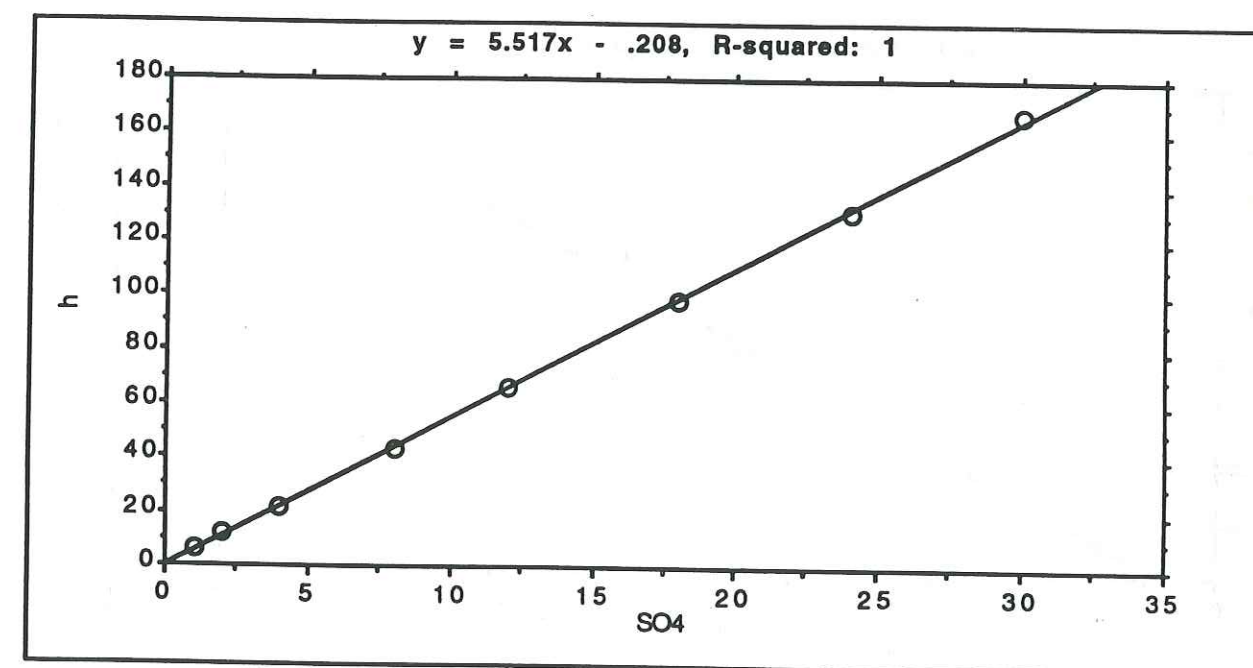
**Figure A12 :** Droite d'étalonnage  $h = f(C)$  de  $\text{NO}_3^-$  sur le chromatographe Dionex 2010i (unités; C :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ , h : mm).

C	1	2	4	8	12	18	24	30
h	6	11,5	21,5	43,5	66	98	131	167

**Tableau A8 :** Etalonnage de  $\text{SO}_4^{2-}$  sur le chromatographe Dionex 2010i (unités; C :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ , h : mm).

Paramètres de la regression linéaire :

$$h = 5,52.C + 0,2 ; r = 0,9999 ; e = \pm 0,46$$



**Figure A13 :** Droite d'étalonnage  $h = f(C)$  de  $\text{SO}_4^{2-}$  sur le chromatographe Dionex 2010i (unités; C :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ , h : mm).

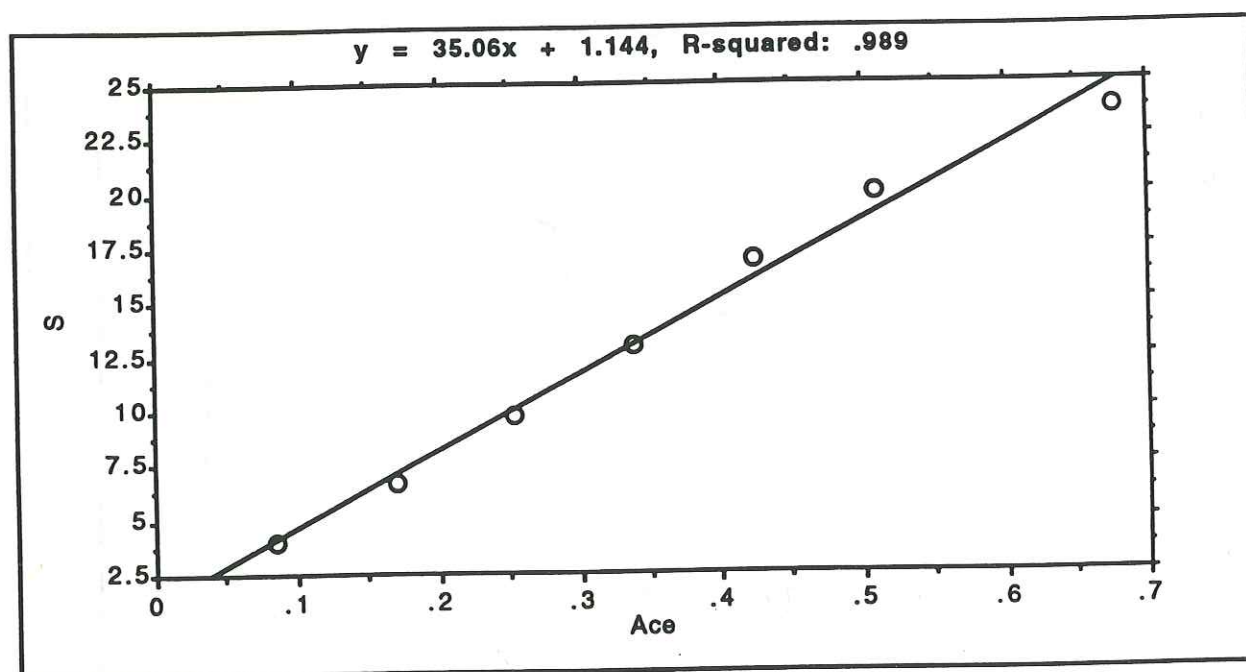


C	0,085	0,17	0,254	0,339	0,424	0,509	0,678
S	4,02	6,67	9,80	12,92	16,94	20	23,82

**Tableau A9 :** Etalonnage de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  sur le chromatographe Dionex 4000i (unités; C :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ , S : unités de surface de l'intégrateur).

Paramètres de la regression linéaire :

$$S = 35,06.C + 1,14 ; r = 0,9946 ; e = \pm 0,05$$



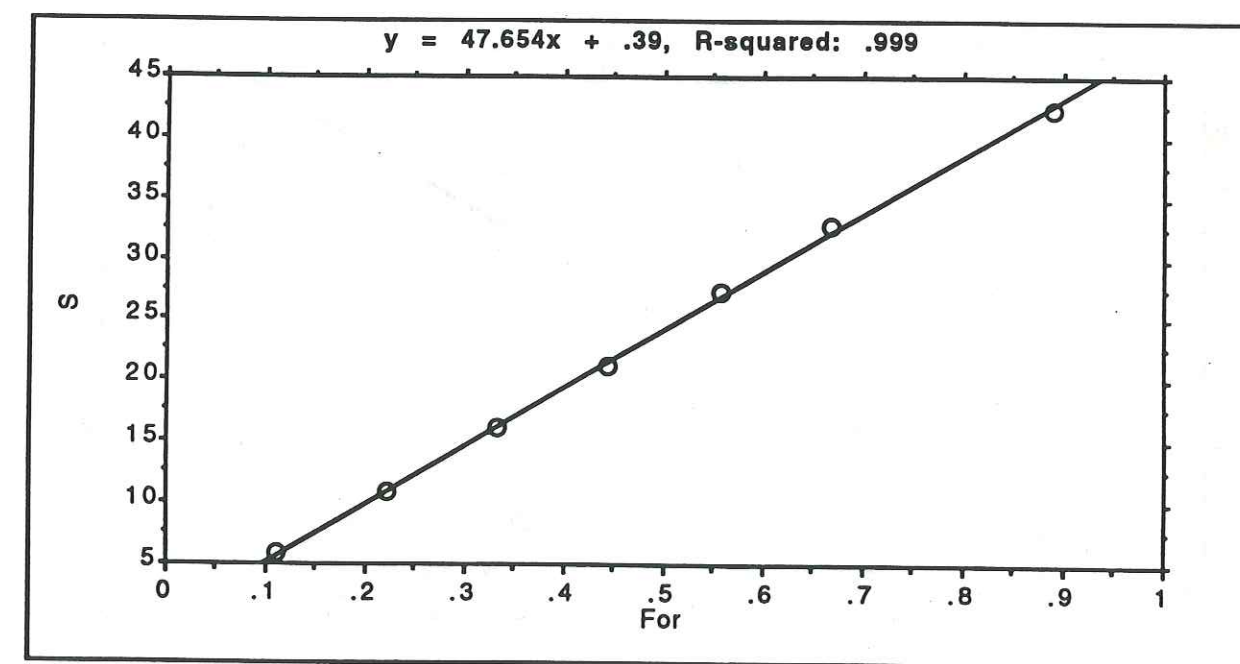
**Figure A14 :** Droite d'étalonnage  $S = f(C)$  de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  sur le chromatographe Dionex 4000i (unités; C :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ , S : unités de surface de l'intégrateur).

C	0,11	0,22	0,33	0,44	0,55	0,67	0,89
S	5,81	10,87	16,05	21,17	27,25	32,83	42,30

**Tableau A10 :** Etalonnage de  $\text{HCOO}^-$  sur le chromatographe Dionex 4000i (unités; C :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ , S : unités de surface de l'intégrateur).

Paramètres de la regression linéaire :

$$S = 47,65.C + 0,4 ; r = 0,9995 ; e = \pm 0,05$$



**Figure A15 :** Droite d'étalonnage  $S = f(C)$  de  $\text{HCOO}^-$  sur le chromatographe Dionex 4000i (unités; C :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ , S : unités de surface de l'intégrateur)..



C	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8
S	0,27	0,40	0,67	0,91	1,18	1,34	1,87

Tableau A11 : Etalonnage de F sur le chromatographe Dionex 4000i (unités; C : ppb, S : unités de surface de l'intégrateur).

Paramètres de la regression linéaire :

$S = 2,33.C - 0,02 ; r = 0,9977 ; e = \pm 0,05$

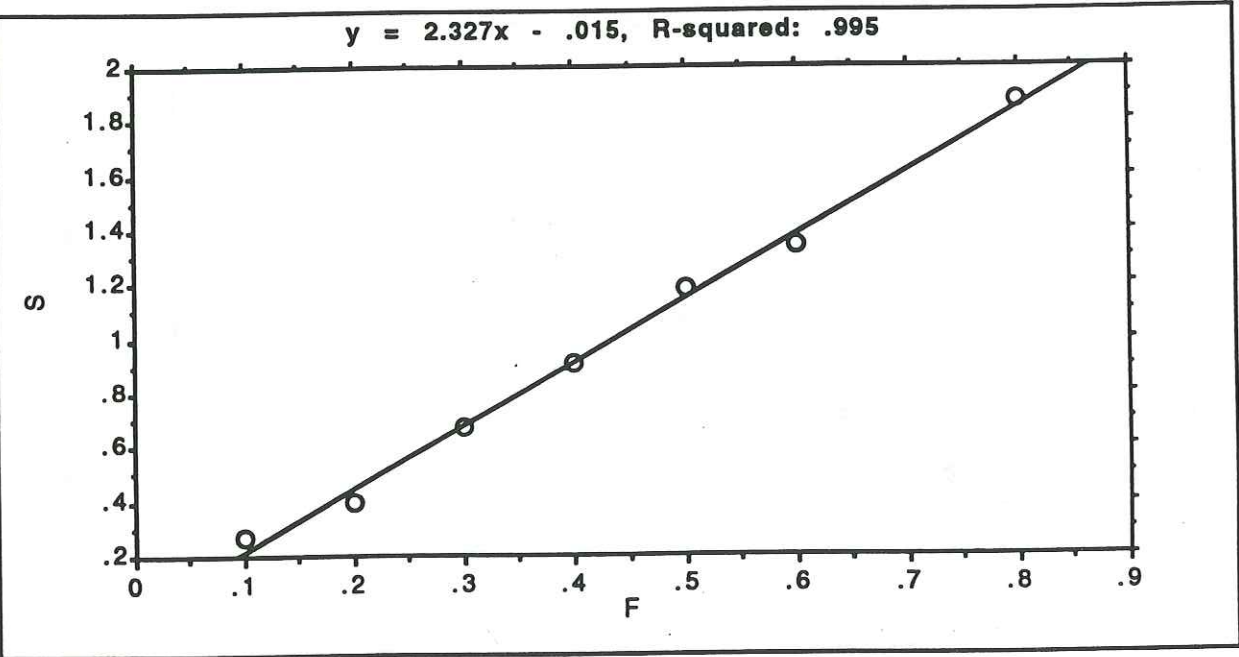


Figure A16 : Droite d'étalonnage  $S = f(C)$  de F sur le chromatographe Dionex 4000i (unités; C : ppb, S : unités de surface de l'intégrateur).

ANNEXE 3 : Calcul d'erreur sur l'étalonnage de la nouvelle électrode de pH

L'erreur sur l'étalonnage de la nouvelle électrode de pH a été fait en admettant la distribution normale des mesures (ici, des tests) autour de la valeur moyenne. L'erreur au seuil de signification de 5% est calculée par la formule :

$e = t(S^2/n)^{0,5}$

où t représente le coefficient de la loi de Student à n - 1 degré de liberté (n étant le nombre de mesures), et  $S^2$  la variance de l'échantillon.

Ces test sont représentés graphiquement sur la figure 3.5.

$H^+_{théo}$	1	2	4	5	6	10	15	20
$H^+_{M.T}$	1,25	2,14	3,84	5,01	5,55	9,62	14,85	19,02
e	0,60	0,70	0,77	0,50	0,88	0,62	2,08	1,57

Tableau A12 : Teneur en  $H^+$  théorique ( $H^+_{théo}$ ), valeur moyenne de  $H^+$  mesurée pendant les tests ( $H^+_{M.T}$ ) et erreur (e) autour de cette moyenne (unités :  $\mu eq.l^{-1}$ ).

$HCO_3^-_{théo}$	1	2	3	5	10	15	20
$HCO_3^-_{M.T}$	0,73	1,49	2,61	3,88	8,24	12,63	16,48
e	0,66	0,39	0,26	0,22	0,36	0,87	1,13

Tableau A12 : Teneur en  $HCO_3^-$  théorique ( $HCO_3^-_{théo}$ ), valeur moyenne de  $HCO_3^-$  mesurée pendant les tests ( $HCO_3^-_{M.T}$ ) et erreur (e) autour de cette moyenne (unités :  $\mu eq.l^{-1}$ ).



# ANNEXE 4 : Résultats complets

**Remarque :** Les concentrations de  $\text{HCO}_3^-$  sont notées comme des concentrations de  $\text{H}^+$  négatives, et sont généralement regroupées au bas de ces tableaux.

	No	No	NH4	K	Mg	Ca	H	Cl	N03	S04	Eq. eau
1	101	.30	2.35	6.00E-2	.29	.99	6.45	.40	2.90	6.25	53
2	102	.12	.20	0	5.00E-2	.43	6.40	.35	4.20	2.60	53
3	103	.15	.10	.21	9.00E-2	.41	3.00	.20	1.75	1.20	53
4	104	5.00E-2	.10	1.00E-2	7.00E-2	.40	3.00	.20	.95	1.70	53
5	107	.14	.60	1.00E-2	.13	1.16	3.80	.20	2.45	2.55	53
6	108	.35	2.20	.12	.59	6.50	1.70	.50	4.50	5.40	53
7	112	.76	8.45	.27	.96	4.48	9.90	1.10	8.20	15.50	31
8	113	.55	.90	5.00E-2	.18	.68	4.60	.75	1.90	4.05	41
9	114	2.40	1.05	.10	.57	.77	8.50	3.15	3.30	7.70	42
10	115	1.55	.60	7.00E-2	.41	1.18	4.40	1.80	1.90	5.00	64
11	116	.38	5.25	.31	.36	1.75	4.90	.40	3.00	10.10	59
12	121	1.30	7.40	.60	.96	4.55	1.55	1.40	4.00	9.75	76
13	122	.92	9.25	.45	.90	4.75	13.10	2.40	5.75	26.40	76
14	124	.40	2.25	6.00E-2	.28	.46	1.05	.65	1.10	2.00	75
15	125	.40	1.20	.10	.31	.90	.35	.60	.95	1.75	78
16	126	.50	1.00	2.00E-2	.17	.55	.70	.65	.50	1.35	71
17	127	.25	1.00	3.00E-2	.14	1.00	.35	.20	.55	1.25	72
18	105	7.95	11.10	1.09	4.20	46.20	-34.85	8.70	7.60	27.00	53
19	106	2.20	8.65	.35	1.35	17.70	-4.35	2.70	9.45	11.00	53
20	109	15.25	13.35	1.68	7.00	98.30	-55.40	15.60	12.10	51.30	53
21	117	3.80	2.20	.95	.85	10.75	-2.55	3.10	3.95	7.75	40
22	118	.52	1.50	.21	.48	11.05	-1.50	.65	5.40	5.80	50
23	119	5.10	15.20	1.38	4.30	36.75	-5.60	5.75	7.00	39.50	46
24	120	1.55	5.30	.30	.64	9.70	-2.35	1.50	3.05	8.50	78
25	123	1.65	3.00	.23	1.35	1.85	-.20	2.40	1.40	3.55	60
26	128	.20	1.10	2.00E-2	.10	.60	-.15	.20	.60	1.20	94

Tableau A13: Résultats complets du prélèvement La Grave 89 (unités :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ , et mm pour l'équivalent en eau,  $\text{H}^+ < 0$  signifie mesure de  $\text{HCO}_3^-$ ).

	No	No	NH4	K	Mg	Ca	H	Cl	N03	S04	Eq. eau
1	701	.73	25.80	.54	.41	3.10	41.75	1.65	10.75	58.45	24
2	702	2.37	4.75	.88	.25	1.04	7.80	2.55	3.40	8.00	31
3	703	1.18	16.40	.40	.64	3.13	13.75	1.75	10.00	23.10	45
4	704	.35	6.55	.16	.24	1.20	6.60	1.00	7.00	5.60	38
5	705	1.30	2.50	.52	.20	.52	4.30	1.90	1.65	2.40	51
6	706	2.27	5.45	1.00	.30	.96	5.90	3.25	4.05	3.70	44
7	707	8.95	3.05	3.86	.83	1.85	5.10	12.20	2.65	4.40	57
8	708	1.10	2.90	.17	.35	2.70	2.90	1.35	2.70	3.50	63
9	709	30.25	13.75	12.10	3.20	19.10	.55	28.40	13.90	34.30	83
10	710	3.76	1.50	1.80	.41	2.24	4.40	4.10	2.20	3.15	60
11	711	11.00	5.85	.88	2.35	5.00	4.10	12.95	2.65	9.50	56
12	712	4.07	5.05	.24	1.04	3.78	6.50	5.90	5.00	9.00	54
13	713	1.25	4.70	.36	.70	5.05	4.60	2.10	5.15	8.90	64
14	714	1.68	1.50	.74	.50	2.72	1.90	2.10	2.00	3.00	61
15	715	6.00E-2	.10	2.00E-2	0	.14	2.55	0	.10	.30	56
16	716	.60	.15	4.00E-2	.20	.32	4.35	.80	.40	1.80	67
17	717	1.50	.75	.31	.28	1.44	6.15	1.58	1.55	5.45	45
18	718	.46	1.86	8.00E-2	.22	2.24	10.85	.85	3.00	10.40	42
19	721	3.50	2.25	.60	1.00	6.50	2.65	3.90	4.30	7.55	35
20	724	2.91	2.60	.35	.85	4.30	1.15	3.35	2.30	4.30	59
21	726	.50	1.30	6.00E-2	.27	2.36	6.45	.70	2.40	6.30	45
22	727	1.15	3.80	.14	.42	1.62	9.40	1.75	3.90	10.50	47
23	728	2.46	10.60	.47	1.22	5.25	12.95	3.25	7.80	27.50	54
24	731	3.18	8.85	.68	.61	1.93	.45	4.35	4.20	1.90	63
25	732	.88	5.10	.30	.58	1.85	.90	2.15	2.30	3.15	77
26	733	.43	6.05	.10	.40	1.24	1.85	2.07	2.80	2.90	66
27	734	1.61	7.45	.48	.34	1.09	3.15	2.95	3.20	3.90	55
28	735	15.20	7.50	6.00	1.77	10.25	.95	14.70	4.65	10.85	58
29	719	1.09	3.70	.23	1.00	19.75	-11.00	1.20	3.80	10.00	55
30	720	3.62	5.20	.31	1.50	25.90	-9.85	3.60	5.05	18.25	59
31	722	2.26	3.40	.72	.82	10.45	-5.55	2.30	2.15	4.40	64
32	723	7.38	4.95	2.44	1.22	10.60	-3.15	6.90	3.70	7.30	68
33	725	.56	.95	7.00E-2	.45	11.65	-2.55	.90	2.50	5.70	56
34	729	1.94	9.15	.76	1.95	30.00	-17.25	2.45	4.30	13.95	40
35	730	.50	3.85	.21	.84	2.20	-.40	1.00	1.45	.80	49

Tableau A14: Résultats complets du prélèvement La Grave 90 (unités :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ , et mm pour l'équivalent en eau,  $\text{H}^+ < 0$  signifie mesure de  $\text{HCO}_3^-$ ).



	No	Na	NH4	K	Mg	Ca	H	Cl	NO3	SO4	Eq. eau
1	901	.70	11.65	.10	.45	2.75	16.20	1.20	20.15	15.40	6
2	902	.30	2.75	.13	5.00E-2	.47	10.75	.52	7.60	6.00	20
3	903	4.00	2.35	.10	.12	1.56	21.00	5.06	19.50	6.07	20
4	904	.26	2.60	.12	7.00E-2	.74	23.75	.56	15.35	11.75	20
5	905	.30	4.25	.11	.22	.99	9.80	.48	4.90	10.05	20
6	906	.13	.88	3.00E-2	5.00E-2	.30	3.05	.34	1.08	.90	20
7	907	.20	1.20	4.00E-2	4.00E-2	.29	2.50	.34	2.37	2.46	23
8	908	.33	8.65	.24	.21	3.81	14.95	.98	13.30	14.45	23
9	909	.53	4.15	.13	.41	5.91	12.40	1.14	15.20	7.95	23
10	910	1.81	10.60	.39	1.09	21.05	5.75	3.34	23.85	12.90	23
11	911	.31	3.35	.16	.34	4.93	11.75	.85	13.30	7.68	40
12	912	1.40	20.70	.77	.98	14.80	12.80	3.90	23.05	32.15	30
13	913	.88	17.90	.69	.92	5.91	11.95	1.64	15.35	28.95	37
14	918	1.14	19.80	.81	.71	5.13	9.05	1.52	12.05	23.15	48
15	926	1.07	7.15	.65	.13	.44	3.30	.51	2.11	3.45	46
16	927	1.70	1.76	.70	.23	.58	6.65	.86	2.84	7.40	52
17	928	.26	.96	3.00E-2	8.00E-2	1.04	8.15	.51	3.84	5.80	62
18	929	.16	.51	0	.17	2.39	6.45	.47	4.37	6.20	62
19	930	7.00E-2	.24	0	0	.22	2.90	.20	1.00	2.22	55
20	931	.14	.31	3.00E-2	4.00E-2	.12	5.10	.34	1.82	2.58	45
21	932	5.00E-2	.33	0	0	.36	4.50	.30	1.66	1.85	43
22	933	.16	.39	0	0	1.30	6.25	.44	3.21	4.51	48
23	934	.11	.49	0	4.00E-2	.35	6.40	.34	3.00	2.79	62
24	935	.35	1.55	7.00E-2	.22	3.71	4.80	.59	3.32	5.87	53
25	936	.56	1.25	7.00E-2	.11	.36	5.85	.66	2.11	5.37	60
26	937	7.00E-2	.84	4.00E-2	2.00E-2	.10	6.00	.36	1.99	4.92	45
27	938	.55	5.40	.35	.15	.71	17.35	1.11	6.65	19.40	46
28	939	.29	.78	.17	.30	2.73	3.65	.60	5.10	3.20	38
29	940	.16	.65	0	0	.11	3.25	.36	1.82	2.46	42
30	941	.13	.67	0	.10	.87	5.30	.28	1.87	5.95	47
31	942	.15	.43	0	.17	1.03	1.05	.29	.82	1.81	51
32	943	5.00E-2	.18	0	4.00E-2	.25	1.65	.23	.63	.98	66
33	944	.32	.84	7.00E-2	.10	.35	5.70	.64	2.63	5.82	47
34	947	.77	5.10	.25	.55	2.09	4.80	.91	3.47	12.45	46
35	914	2.95	6.60	.99	3.10	24.90	-15.15	1.78	4.18	17.00	26
36	915	1.05	2.39	.40	1.61	15.90	-7.15	.91	1.87	13.50	25
37	916	24.30	14.25	2.32	8.63	131.15	-66.10	22.70	8.85	103.75	29
38	917	1.21	11.20	.53	.86	11.70	-.25	1.14	5.03	14.65	51
39	919	.84	1.11	.19	.80	8.01	-4.05	.58	2.92	2.91	32
40	920	2.64	1.71	.52	1.60	27.85	-24.15	1.25	1.32	8.65	33
41	921	.10	2.70	.13	.36	8.60	-8.15	.20	1.03	2.05	47
42	922	2.66	5.00	1.23	3.33	69.20	-57.25	1.96	4.91	22.75	43
43	923	2.34	6.10	1.14	2.80	63.90	-58.15	1.66	1.71	15.45	39
44	924	5.60	9.70	1.23	3.65	73.60	-64.25	4.88	4.61	27.90	45
45	925	2.60	6.70	.50	1.60	24.20	-13.90	2.41	8.02	12.80	54
46	945	1.52	3.25	.29	1.34	16.03	-3.00	1.48	5.87	9.80	49
47	946	3.63	6.55	.86	2.75	48.10	-34.70	3.71	6.30	18.60	55
48	948	.32	1.84	.10	.20	2.50	-2.20	.50	.66	1.03	53

Tableau A15: Résultats complets du prélèvement La Grave 91 (unités :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ , et mm pour l'équivalent en eau,  $H^+ < 0$  signifie mesure de  $\text{HCO}_3^-$ ).

	No	Na	NH4	K	Mg	Ca	H	Cl	NO3	SO4	Eq. eau	Acc	For	F
1	17	9.00E-2	.28	1.00E-2	0	5.00E-2	.30	7.00E-2	.17	.19	21	.28	.43	8.00E-2
2	18	4.00E-2	.47	1.00E-2	1.00E-2	5.00E-2	.90	7.00E-2	.51	.57	21	.29	.40	.25
3	19	.29	1.92	9.00E-2	8.00E-2	.46	8.45	.49	5.08	3.14	22	.40	.27	.72
4	20	.26	.83	4.00E-2	6.00E-2	.43	6.95	.31	1.51	5.15	22	.38	.36	.93
5	21	.28	1.22	5.00E-2	8.00E-2	.69	7.00	.53	3.13	5.61	25	.39	.30	.83
6	22	.21	1.00	4.00E-2	6.00E-2	.31	7.55	.22	3.61	3.94	25	.47	.35	.42
7	23	.13	.88	6.00E-2	.10	2.28	8.25	.27	2.71	7.56	22	.49	.44	.26
8	24	.16	.68	6.00E-2	8.00E-2	.95	7.85	.42	5.39	4.65	22	.40	.26	.42
9	25	.10	.66	4.00E-2	5.00E-2	.91	5.35	.20	2.45	1.71	24	.28	.30	.35
10	26	.11	.35	2.00E-2	1.00E-2	8.00E-2	1.70	4.00E-2	.24	1.02	24	.25	.57	.14
11	27	.27	.33	3.00E-2	6.00E-2	.17	2.30	.56	.78	.93	25	.19	.20	.16
12	28	.40	.88	8.00E-2	.10	.47	5.40	.61	3.95	3.25	25	.29	.22	.12
13	29	.16	.68	4.00E-2	7.00E-2	.60	3.60	.25	2.32	1.91	26	.25	.30	.14
14	30	.17	.58	4.00E-2	3.00E-2	.42	3.25	.29	3.37	1.34	26	.28	.25	.12
15	31	.17	.45	3.00E-2	3.00E-2	.32	2.95	.13	.81	3.09	25	.26	.43	.39
16	32	.96	1.04	9.00E-2	.36	3.80	9.60	1.45	8.31	6.76	25	.32	.18	.80
17	33	.16	.57	4.00E-2	2.00E-2	.14	5.10	.18	3.83	2.20	26	.26	.30	.26
18	34	.18	.63	4.00E-2	4.00E-2	.18	.65	.22	.56	1.19	26	.23	.67	.11
19	35	.21	1.04	8.00E-2	5.00E-2	.43	3.75	.17	.88	2.87	28	.27	.52	.16
20	37	1.61	2.59	.15	.49	6.60	6.45	2.66	7.41	8.44	29	.45	.26	.50
21	39	1.43	2.24	.17	.72	9.50	7.60	2.51	8.39	7.17	38	.56	.71	.95
22	40	.44	.95	8.00E-2	8.00E-2	.49	4.55	.56	1.69	2.78	33	.28	.70	.14
23	41	.21	.63	6.00E-2	6.00E-2	.21	6.90	.52	2.42	3.85	38	.24	.64	.23
24	42	.32	2.52	.31	.17	.69	9.45	.76	3.72	8.54	42	.27	.70	.19
25	43	.11	1.18	.29	.14	.56	4.45	.38	1.87	3.44	47	.21	.76	.43
26	44	7.00E-2	.59	.17	8.00E-2	.34	3.05	.25	.97	1.85	48	.18	.57	.14
27	45	.16	.99	.19	.18	1.79	4.05	.56	3.43	2.93	57	.21	.43	.22
28	36	1.48	1.88	.28	1.14	31.00	-11.40	2.40	8.17	9.14	28	.51	1.42	.72
29	46	1.02	1.36	.26	1.43	15.20	-7.45	1.17	3.77	4.44	37	.26	1.47	.45

Tableau A16: Résultats complets du prélèvement La Grave Mars 91 (unités :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$  sauf F en ppb, et mm pour l'équivalent en eau,  $H^+ < 0$  signifie mesure de  $\text{HCO}_3^-$ ).



	No	Na	NH4	K	Mg	Ca	H	Alc	For	Cl	NO3	SO4	F
1	102	.25	6.60	.16	.17	1.35	22.10	1.13	1.16	1.49	11.45	13.85	1.20
2	103	.22	1.67	3.00E-2	5.00E-2	.18	5.60	1.08	.95	.18	2.40	3.45	1.60
3	104	.12	1.45	0	4.00E-2	.14	6.00	.67	.82	.30	3.20	3.15	1.32
4	105	.22	1.00	3.00E-2	5.00E-2	.26	6.55	.61	.84	.51	4.60	1.95	1.92
5	106	.15	.97	0	5.00E-2	.22	7.00	.64	.88	.33	4.20	2.60	2.45
6	107	.15	1.25	3.00E-2	6.00E-2	.50	8.25	.93	.72	.18	6.70	2.85	.90
7	108	.17	.80	3.00E-2	9.00E-2	.38	15.75	.87	.92	.34	13.40	1.55	.64
8	06	1.16	7.20	.40	.18	.95	15.75	.63	.82	1.20	8.15	13.55	1.30
9	07	.82	8.25	.14	.25	1.00	19.50	.97	1.00	.90	9.65	15.40	1.20
10	08	.61	2.25	8.00E-2	8.00E-2	.90	6.55	.51	.59	.79	4.35	2.40	1.60
11	09	1.70	3.65	.10	.43	.95	6.15	.43	.54	2.23	4.40	4.95	.64
12	90	5.00E-2	.60	0	1.00E-2	8.00E-2	1.45	.45	.51	.14	.61	.42	.14
13	91	6.00E-2	.80	0	0	7.00E-2	1.10	.43	.63	9.00E-2	.40	.56	.18
14	92	5.00E-2	.90	0	0	.11	1.10	.46	.66	6.00E-2	.37	.48	.33
15	93	5.00E-2	1.90	3.00E-2	0	.20	7.90	1.33	1.10	.23	2.65	5.30	.66
16	94	4.00E-2	1.00	0	0	3.00E-2	1.75	.46	.64	.11	.40	.69	9.23
17	95	8.00E-2	.90	0	1.00E-2	.11	1.45	.38	.72	6.00E-2	.23	.65	.44
18	96	4.00E-2	1.05	0	0	7.00E-2	2.40	.75	1.26	8.00E-2	.81	2.17	1.33
19	97	6.00E-2	2.33	0	2.00E-2	.14	3.30	.53	.79	.16	1.71	2.85	.76
20	98	.36	6.25	.10	.21	1.72	12.35	.58	.69	1.02	9.15	11.40	.60
21	75	.45	4.45	.19	.14	.83	26.50	1.16	1.37	.50	9.45	18.75	.80
22	76	.64	3.15	8.00E-2	9.00E-2	.43	10.35	.75	1.07	.62	5.75	6.58	.47
23	77	.60	3.90	.30	.25	1.40	7.55	.51	.72	.73	5.42	7.13	.49
24	78	.17	1.75	3.00E-2	7.00E-2	.77	1.90	.48	.48	.23	2.16	1.10	.28
25	79	.43	3.50	5.00E-2	.20	1.95	1.90	.54	.66	.41	3.52	3.17	.32
26	80	.38	2.33	5.00E-2	6.00E-2	.70	1.80	.53	.66	.21	1.19	1.81	.24
27	81	.56	1.70	3.00E-2	6.00E-2	.45	1.65	.69	.64	.20	1.21	1.77	.24
28	82	.17	1.05	3.00E-2	3.00E-2	.18	2.55	.56	.60	.16	1.48	1.35	.16
29	83	.10	2.13	3.00E-2	3.00E-2	.14	2.00	.58	.90	.11	.77	1.96	8.00E-2
30	84	.36	4.40	8.00E-2	.13	.64	8.65	.53	.64	.60	4.61	6.58	.32
31	85	.12	2.40	5.00E-2	5.00E-2	.26	6.35	.36	.33	.20	1.94	6.58	.72
32	71	2.00	4.85	.15	.74	8.10	24.70	.51	.66	2.39	25.30	9.80	1.84
33	72	2.16	8.80	.15	.97	7.70	7.85	.61	.58	4.00	12.25	8.60	1.70
34	73	9.10	26.10	1.56	5.39	39.60	-13.70	.96	8.45	5.50	15.90	49.15	6.20
35	74	75.50	44.00	5.60	17.20	219.50	-164.30	3.53	8.80	64.20	44.35	88.00	12.75
36	51	1.80	7.95	.47	1.47	12.70	6.80	.80	.78	1.97	9.40	9.45	3.25
37	52	.93	1.25	6.00E-2	8.00E-2	.35	1.25	.53	.40	.10	.81	2.10	.26
38	53	.34	3.25	6.00E-2	.17	1.57	-.35	.86	.93	.37	.56	2.92	.20
39	54	10.65	13.00	1.10	4.78	59.00	-35.50	1.05	1.69	7.90	7.55	26.25	3.12
40	55	.58	1.60	3.00E-2	.15	.36	3.95	.80	.53	.80	1.95	2.54	.82
41	56	.61	2.15	4.00E-2	.10	.19	5.55	.76	.58	1.15	4.06	2.08	.31
42	57	1.42	.70	4.00E-2	.25	.31	-.50	.70	.52	.70	1.06	1.29	.36
43	58	6.05	4.10	.19	1.29	1.90	2.25	.86	.67	5.55	2.27	6.60	1.45
44	59	9.70	6.70	.30	2.40	3.82	1.25	.95	.77	7.10	2.95	7.35	2.90
45	60	4.90	5.70	.26	1.30	4.60	.45	.88	1.00	5.20	2.15	6.00	2.30
46	61	6.45	2.00	.20	1.71	6.50	-1.90	.75	.59	5.75	1.60	5.25	.92
47	62	2.75	2.45	.23	1.72	3.38	1.95	.68	.54	6.60	1.82	6.13	1.03
48	63	.85	.70	4.00E-2	.18	.78	2.10	.29	.38	1.00	1.42	1.69	.51
49	64	.81	1.85	.10	.31	2.19	-.35	.43	.41	.97	2.00	1.77	.51
50	65	.98	2.90	.61	.76	4.35	-1.75	.38	.82	1.30	3.75	3.21	.77
51	1	.84	1.10	.20	.12	.99	4.40	.68	.26	1.84	3.40	2.71	.44
52	2	.40	1.80	4.00E-2	.20	1.55	.46	.37	.51	.51	1.13	.83	.31
53	3	1.20	1.20	.10	.31	.52	3.85	.41	.32	1.72	3.15	2.19	.30
54	4	.86	1.35	.12	.25	.62	7.20	.47	.24	1.52	6.05	2.92	.31
55	5	.27	.75	2.00E-2	6.00E-2	.25	1.85	.50	.42	.41	1.32	.73	.25
56	6	.21	.65	1.00E-2	4.00E-2	.21	1.20	.44	.33	.37	1.18	.69	.15
57	7	.12	.45	1.00E-2	3.00E-2	.16	1.20	.19	.27	.20	.81	.44	.13
58	8	.13	.55	1.00E-2	0	.10	1.35	.19	.19	.35	1.10	.48	.21
59	9	.17	.55	1.00E-2	0	.10	1.85	.25	.22	.27	1.05	.46	.26
60	10	.18	.60	2.00E-2	0	9.00E-2	2.20	.42	.32	.23	1.10	.33	.36
61	11	.42	.65	2.00E-2	2.00E-2	.27	0	.25	.29	.15	.40	.46	.25
62	12	.24	.70	4.00E-2	0	.23	-.30	.58	.48	.11	.16	.21	.26
63	13	.13	.45	2.00E-2	2.00E-2	.19	-.65	.24	.38	.11	.29	.27	.18
64	14	.12	.45	4.00E-2	2.00E-2	.25	.30	.20	.32	.11	.19	.29	.21
65	15	.17	.50	1.00E-2	0	.30	.10	.24	.30	.11	.19	.19	.15
66	16	.46	.75	2.00E-2	2.00E-2	.15	-1.50	.26	.21	8.00E-2	.26	.29	.20
67	17	.16	.45	0	2.00E-2	.21	.60	.29	.29	.18	.42	.69	.26
68	18	.18	.50	1.00E-2	6.00E-2	.49	1.20	.36	.34	.23	.53	1.25	.23
69	19	1.05	.85	5.00E-2	.33	1.10	3.25	.51	.34	1.18	1.42	3.85	.77
70	20	3.74	.85	7.00E-2	.80	.66	3.75	.59	.37	4.25	1.42	3.96	.77
71	21	.14	.60	0	2.00E-2	.28	2.75	.58	.46	.14	.52	2.08	.10
72	22	1.20	1.20	4.00E-2	.42	2.14	3.85	.71	.48	1.18	2.34	5.00	1.06
73	23	.16	.80	1.00E-2	6.00E-2	1.47	2.65	.68	.52	.21	1.80	3.38	.61
74	24	.16	.90	2.00E-2	5.00E-2	.36	3.60	.81	.58	.14	1.05	4.06	.77
75	25	.27	1.65	4.00E-2	.20	.92	6.10	.85	.52	.54	2.52	7.42	.46
76	26	1.34	4.75	.10	.43	3.32	20.10	.83	.44	1.85	5.15	14.60	.31
77	27	.46	1.15	7.00E-2	.26	2.80	5.95	.81	.26	.65	2.90	6.42	.36
78	28	.18	.55	1.00E-2	0	.19	1.50	.56	.22	.14	.74	1.84	.25
79	29	.62	.70	2.00E-2	2.00E-2	.22	1.50	.63	.22	8.00E-2	.44	1.46	.25
80	30	5.32	15.40	.98	5.17	96.60	-25.70	1.47	4.62	3.70	9.45	32.50	2.80
81	31	4.60	6.40	.34	2.50	28.00	-11.50	1.15	1.53	4.85	7.00	17.18	1.55
82	32	3.02	1.80	8.00E-2	.89	4.15	5.05	.80	.13	3.58	2.80	7.40	.62

Tableau A17: Résultats complets du prélèvement Fraîche 90 (unités :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$  sauf F en ppb, et mm pour l'équivalent en eau,  $\text{H}^+ < 0$  signifie mesure de  $\text{HCO}_3^-$ ).

	No	Na	NH4	K	Mg	Ca	H	Alc	For	Cl	NO3	SO4	F
1	131	.65	1.43	6.00E-2	.24	.75	8.60	.58	.47	.61	5.68	4.06	.34
2	132	.36	2.11	.19	.14	.49	5.45	.97	.86	.30	1.72	4.58	.78
3	133	1.76	44.22	1.52	1.82	12.70	31.70	1.78	1.93	3.59	37.03	59.90	4.70
4	134	.77	31.37	1.03	.55	3.45	27.30	1.75	2.45	1.74	18.40	34.38	3.00
5	135	.88	1.80	8.00E-2	.51	4.85	5.20	.56	.42	.66	6.87	4.33	.54
6	136	2.97	15.94	1.07	2.60	25.35	-1.80	.97	2.08	3.70	8.55	27.85	5.50
7	137	1.10	2.28	.66	2.65	26.70	-20.50	.86	1.64	.99	1.94	8.33	1.62
8	138	.87	2.33	.43	2.08	18.40	-10.40	1.32	1.44	.68	1.59	7.43	1.09
9	139	.75	2.43	.18	1.31	12.80	-2.80	1.02	1.52	.76	1.55	7.82	.80
10	140	2.42	3.50	.26	2.13	29.30	-14.65	.91	1.71	2.41	2.26	15.40	1.33
11	141	12.74	8.14	1.40	6.51	128.80	-84.15	1.06	3.16	10.85	3.90	58.70	2.76
12	142	174.70	22.81	5.18	31.50	337.00	-266.70	2.68	4.60	131.60	23.24	215.00	9.17
13	143	2.74	19.61	1.14	2.33	24.25	1.25	1.11	2.26	2.19	6.92	34.13	1.37
14	144	2.55	12.06	.59	2.48	40.70	-24.25	1.41	3.41	2.46	4.20	18.12	8.60
15	145	1.60	13.67	.67	2.23	47.30	-32.15	1.86	4.04	1.67	3.91	16.77	1.50
16	146	1.12	5.33	5.00E-2	.35	.97	8.50	1.38	.71	.91	3.58	7.23	.62
17	147	.83	8.67	.25	.33	1.62	6.05	1.28	1.54	.89	4.06	8.42	.73
18	148	1.29	18.06	1.06	2.60	5.00	7.35	1.49	3.29	1.20	9.85	15.50	1.56
19	149	1.33	20.78	.92	.62	5.20	8.05	1.51	3.16	1.42	11.34	18.56	1.50
20	150	.97	14.78	.58	.41	2.42	9.05	1.10	2.29	1.10	7.77	13.62	.57
21	1	.31	.91	5.00E-2	.25	1.79	5.15	.39	.38	.42	4.66	1.68	.14
22	2	.34	1.46	.18	.49	4.16	-1.10	.29	.21	.37	3.14	1.20	.39
23	3	1.57	2.69	.62	2.46	17.45	-11.45	.36	.49	1.09	2.94	4.41	1.18
24	4	6.59	3.22	1.90	8.07	84.60	-70.50	1.34	.51	3.63	2.00	14.84	3.00
25	5	1.03	2.67	.67	2.18	29.10	-19.65	.90	.76	.67	1.08	3.51	.83
26	6	8.00E-2	.65	4.00E-2	7.00E-2	.62	1.40	.29	.21	.10	.80	.54	.15
27	7	.12	2.36	8.00E-2	.11	1.06	-.55	.50	.41	5.00E-2	.54	.83	5.00E-2
28	8	.24	3.23	.58	1.54	27.85	-22.25	.73	.38	.23	1.13	2.29	.46
29	9	1.80	3.93	1.06	4.37	55.70	-43.20	.37	1.01	1.84	4.47	14.35	1.62
30	10	1.00	3.50	1.43	6.20	120.65	-109.30	1.73	1.17	1.22	1.82	6.50	2.43
31	11	4.77	7.90	4.12	8.33	226.30	-183.50	4.49	1.58	4.26	2.85	21.06	3.70
32	12	1.12	4.08	.71	1.78	23.50	-16.45	.53	1.47	1.42	1.33	8.19	.76
33	13	6.70	8.48	1.31	4.50	77.45	-64.50	1.24	2.85	5.77	4.26	23.02	1.98
34	14	4.02	8.26	1.89	4.51	105.00	-93.25	2.81	2.08	3.40	3.49	14.38	1.68
35	15	8.14	12.81	1.88	4.54	91.85	-88.30	2.36	4.14	6.20	5.49	20.38	3.20
36	16	1.30	4.94	.52	1.39	23.20	-11.45	.57	1.94	1.44	5.50	8.70	.90
37	171	.53	2.46	9.00E-2	.30	2.10	9.15	.39	.47	.91	10.28	5.00	.17
38	172	.34	.96	6.00E-2	6.00E-2	.30	1.60	.31	.40	.32	.67	1.36	.22
39	173	6.00E-2	.71	1.00E-2	0	3.00E-2	.75	.24	.55	8.00E-2	.19	.22	8.00E-2
40	174	6.00E-2	.47	1.00E-2	2.00E-2	5.00E-2	1.45	.34	.60	7.00E-2	.82	.72	.12
41	175	.15	1.00	3.00E-2	4.00E-2	.35	14.90	.52	.52	.52	9.02	3.17	.87
42	176	8.00E-2	1.35	2.00E-2	2.00E-2	6.00E-2	3.50	.13	.27	.28	1.84	3.00	.10
43	177	4.00E-2	.41	0	0	0	-.45	.13	.23	4.00E-2	.10	.12	3.00E-2
44	178	6.00E-2	.57	1.00E-2	1.00E-2	3.00E-2	.75	.20	.26	.13	.58	.60	4.00E-2
45	179	4.00E-2	.63	1.00E-2	0	0	7.00E-2	.24	.36	6.00E-2	.35	.42	8.00E-2
46	180	.12	.99	1.00E-2	2.00E-2	.12	4.90	.42	.45	.26	2.26	2.49	.50
47	181	.25	2.28	4.00E-2	9.00E-2	.93	13.05	.66	.49	.74	8.36	5.54	1.69
48	182	.53	1.96	5.00E-2	.16	.56	7.80	.54	.49	.78	2.73	6.81	.80
49	183	.10	.54	0	0	.36	4.10	.38	.41	.11	.87	3.65	.61
50	184	.34	1.17	4.00E-2	.10	.65	8.65	.38	.40	.71	3.68	7.06	.88
51	185	.16	.87	2.00E-2	2.00E-2	.29	5.75	.48	.48	.19	2.11	3.69	.73
52	186	.19	.97	4.00E-2	5.00E-2	.33	9.95	.77	.68	.32	2.45	7.19	.31
53	187	.16	.83	9.00E-2	5.00E-2	.56	11.55	.74	.70	.37	2.85	8.96	8.00E-2
54	188	.16	.85	6.00E-2	.27	9.69	1.05	.29	.25	.48	5.71	5.15	.88
55	189	.17	.76	3.00E-2	3.00E-2	.32	10.50	.32	.15	.37	7.31	4.50	.71
56	190	.15	1.64	6.00E-2	5.00E-2	.58	19.15	.34	.26	.44	8.58	12.52	.28
57	191	.11	.41	3.00E-2	5.00E-2	1.03	2.95	.17	.16	.18	2.11	2.42	.14
58	192	.13	.47	2.00E-2	7.00E-2	.71	2.85	.17	.17	.15	1.61	2.24	9.00E-2
59	193	8.00E-2	.36	2.00E-2	1.00E-2	.22	2.00	.16	.25	9.00E-2	.76	1.50	7.00E-2
60	194	6.00E-2	.33	1.00E-2	4.00E-2	.12	2.50	.15	.19	6.00E-2	.58	1.94	6.00E-2
61	195	.14	.29	2.00E-2	4.00E-2	.38	2.50	.14	.14	.18	1.09	1.63	4.00E-2
62	196	.33	.43	2.00E-2	7.00E-2	.41	3.35	.16	.18	.37	1.57	2.44	9.00E-2
63	197	.26	.51	4.00E-2	.12	2.76	2.20	.17	.15	.37	2.14	3.16	.12
64	198	.13	.51	3.00E-2	6.00E-2	.38	3.60	.17	.22	.31	2.67	1.88	.14
65	199	.17	1.11	4.00E-2	7.00E-2	.46	6.35	.19	.19	.28	1.90	2.15	.17
66	200	7.00E-2	.50	1.00E-2	3.00E-2	.86	4.40	.19	.15	.38	5.28	1.91	.16
67	201	.14	.32	2.00E-2	4.00E-2	.90	1.80	.20	.22	.22	1.93	1.28	.17
68	202	7.00E-2	.58	2.00E-2	8.00E-2	.63	4.10	.21	.16	.16	1.55	3.90	2.00E-2
69	203	.11	.69	2.00E-2	.13	3.96	5.20	.22	.15	.62	5.82	4.29	.52
70	204	.14	.52	3.00E-2	.19	2.31	2.50	.17	.13	.28	2.95	1.79	.28
71	205	.11	.63	1.00E-2	4.00E-2	1.19	1.30	.17	.26	.19	.97	1.42	.14
72	206	.12	.52	1.00E-2	3.00E-2	5.22	1.45	.17	.20	.11	.58	1.35	.10



	No	Na	NH4	K	Mg	Ca	H	Cl	NO3	SO4	Eq. eau
1	305	3.70	4.65	.38	1.11	5.80	3.70	4.25	4.55	11.05	49
2	306	1.95	2.30	.11	.52	1.50	3.05	2.60	2.30	4.75	43
3	307	4.40	2.45	.17	1.01	.86	4.75	4.95	2.50	5.40	45
4	308	2.90	1.30	9.00E-2	.62	.39	7.70	3.60	2.65	8.25	43
5	309	3.05	1.45	9.00E-2	.71	.55	1.05	3.55	1.35	3.00	47
6	310	6.10	1.25	.17	1.49	2.45	3.15	7.50	2.15	5.60	55
7	311	.40	3.20	.17	.41	2.05	3.75	.20	3.05	7.20	59
8	312	1.40	10.75	.60	1.17	8.90	2.00	1.90	6.80	15.90	64
9	313	4.80	20.80	1.92	2.80	14.25	2.25	5.20	9.60	30.30	61
10	314	1.05	3.65	.31	.64	2.80	1.30	1.20	2.40	6.10	66
11	315	3.10	21.00	2.00	3.55	16.20	22.75	4.90	12.65	59.00	49
12	316	1.45	27.25	1.09	1.80	25.25	13.35	2.80	11.55	60.30	40
13	317	.95	2.45	.18	.31	.61	.40	1.40	1.25	1.45	93
14	318	4.15	4.25	1.94	.76	3.90	1.15	3.90	2.25	6.70	95
15	319	.70	1.60	6.00E-2	9.00E-2	.24	.55	1.10	.60	1.00	71
16	320	.45	1.50	.12	.10	.36	.80	.75	.70	1.25	63
17	323	3.20	7.00	.25	.25	.76	1.25	5.30	2.90	3.00	49
18	324	.85	2.40	.16	.12	.41	1.10	1.20	.80	1.75	66
19	325	.55	.75	.20	.12	.80	1.05	.20	.35	1.00	83
20	301	.90	11.25	.28	.52	3.00	-.50	1.30	4.75	8.35	63
21	302	3.60	20.50	1.23	2.55	18.50	-9.60	3.85	8.60	21.50	68
22	303	5.60	14.30	1.64	2.65	32.25	-17.35	4.75	9.25	21.60	77
23	304	5.80	13.90	2.09	1.85	18.80	-3.80	4.95	7.65	21.05	82
24	321	1.65	1.75	.52	.21	1.95	-.65	1.70	.85	1.20	93
25	322	1.15	3.60	.23	.53	1.90	-1.65	1.30	.55	1.05	39
26	326	2.30	1.45	.84	.67	9.45	-4.35	2.25	2.10	5.15	85
27	327	10.75	7.45	3.91	2.75	45.25	-28.00	11.15	6.00	18.25	62

Tableau A19: Résultats complets du prélèvement Alpe d'Huez 89 (unités :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ , et mm pour l'équivalent en eau,  $H^+ < 0$  signifie mesure de  $\text{HCO}_3^-$ ).

	No	Na	NH4	K	Mg	Ca	H	Cl	NO3	SO4	Eq. eau
1	601	.68	5.75	.23	.28	1.87	3.75	1.10	3.60	5.50	54
2	604	.13	1.00	2.00E-2	5.00E-2	.24	2.60	0	.75	.80	44
3	605	10.50	3.80	.22	2.20	4.30	3.85	11.30	1.95	10.45	43
4	606	13.80	8.90	1.56	2.77	7.60	1.40	15.35	3.15	11.70	43
5	607	9.25	4.25	2.08	1.50	5.00	3.15	10.60	2.40	7.40	50
6	608	12.50	2.47	.29	2.77	1.65	6.10	14.80	2.35	9.00	66
7	609	.23	2.00	.59	1.22	9.35	1.30	.80	3.90	3.00	50
8	610	1.20	.40	6.00E-2	.34	.81	3.95	1.50	.85	1.60	40
9	611	.82	.95	.17	.65	3.60	5.40	.50	2.80	6.30	36
10	612	1.46	3.60	.59	.97	5.80	1.10	1.70	3.80	4.50	53
11	613	2.00E-2	.10	0	0	.18	3.50	0	.25	.40	47
12	614	.50	.12	9.00E-2	0	.22	3.05	.95	0	.20	43
13	615	5.55	.25	2.10	.26	1.80	2.75	5.10	.15	.70	71
14	616	.58	.10	.18	.11	.48	2.95	0	.10	.55	53
15	617	5.00E-2	5.00E-2	0	0	.32	3.70	0	.10	.45	45
16	618	.34	.25	4.00E-2	.15	.89	4.30	0	.60	3.30	44
17	619	1.23	.35	5.00E-2	.30	.64	5.50	1.45	.90	3.90	56
18	620	.54	1.25	6.00E-2	.21	.71	8.95	.40	2.10	8.00	47
19	621	.60	1.55	.18	9.00E-2	.96	8.70	.15	1.85	8.15	44
20	622	1.26	2.45	.21	.28	1.43	9.35	1.55	3.30	9.25	43
21	623	.90	1.05	7.00E-2	.26	1.18	11.00	1.32	3.50	10.80	54
22	624	1.85	2.75	.15	.82	7.30	2.70	2.00	3.80	7.85	60
23	626	3.70	2.20	.48	.69	1.53	6.10	4.40	1.80	7.30	57
24	627	1.65	8.40	.46	.55	3.00	12.60	1.90	6.20	19.15	40
25	628	1.03	.95	.59	.42	5.70	1.40	1.05	2.20	4.40	66
26	631	4.90	5.00	.70	1.50	6.35	2.30	5.75	3.95	7.70	36
27	632	1.50	3.95	.16	.50	2.34	4.50	1.68	2.60	7.75	39
28	633	2.40	2.10	.88	.67	5.95	2.60	2.45	2.35	6.45	36
29	603	4.95	9.35	.86	4.83	31.85	-22.55	5.60	4.55	8.50	50
30	625	4.58	5.65	.50	2.05	37.80	-18.55	4.85	5.35	14.75	65
31	629	5.80	3.85	.48	2.00	10.10	-.45	6.05	5.20	8.70	63
32	630	3.60	6.10	.59	1.35	15.05	-5.45	4.15	4.35	8.25	65

Tableau A20: Résultats complets du prélèvement Alpe d'Huez 90 (unités :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ , et mm pour l'équivalent en eau,  $H^+ < 0$  signifie mesure de  $\text{HCO}_3^-$ ).



	No	Na	NH4	K	Mg	Ca	H	Cl	NO3	SO4	Eq. eau
1	1201	2.37	32.40	1.48	1.21	12.90	40.15	3.95	28.90	62.90	8
2	1202	.28	4.95	.15	.10	1.21	5.45	.54	5.85	5.37	45
3	1203	7.00E-2	1.73	5.00E-2	0	.16	2.60	.28	1.59	1.66	45
4	1204	.98	8.05	.34	.38	3.27	4.75	1.38	8.15	8.77	62
5	1206	.78	9.75	.38	.38	3.14	6.90	1.02	6.00	12.75	54
6	1209	.62	.42	.17	2.00E-2	.51	1.75	.59	.51	1.12	45
7	1210	8.00E-2	.19	0	0	.11	3.05	.14	.48	1.07	44
8	1211	.25	.71	2.00E-2	0	.30	6.80	.44	1.39	7.15	43
9	1212	.69	1.58	8.00E-2	.20	.78	11.45	1.20	3.80	11.05	50
10	1213	.34	1.27	5.00E-2	.17	1.69	10.00	.58	5.20	7.77	44
11	1214	.20	.83	3.00E-2	2.00E-2	.16	6.05	.28	2.25	4.85	42
12	1215	.16	1.00	5.00E-2	.17	4.10	11.60	.49	6.30	12.10	50
13	1216	10.79	2.45	2.79	.86	6.70	3.75	8.75	3.95	9.85	50
14	1217	.20	.46	0	2.00E-2	.21	4.85	.29	1.23	3.40	48
15	1218	.18	.17	0	2.00E-2	5.00E-2	2.75	.26	.63	1.79	48
16	1219	.13	.46	0	2.00E-2	.19	4.35	.22	1.40	3.18	68
17	1220	.12	.71	0	2.00E-2	.19	6.80	.49	3.15	2.37	62
18	1221	.13	.24	1.00E-2	0	.24	4.35	.31	.95	3.45	62
19	1222	14.05	2.56	3.44	1.00	7.23	.15	11.65	3.02	7.65	45
20	1223	.26	1.33	.12	.19	2.44	4.90	.48	2.20	7.43	70
21	1224	.75	.62	3.00E-2	.19	.44	3.65	.98	1.25	2.86	44
22	1225	.49	.71	0	.15	.35	5.00	.62	1.44	3.00	40
23	1226	8.03	2.02	2.60	.71	4.10	2.05	7.25	1.91	5.20	59
24	1227	.11	.22	0	4.00E-2	.38	2.65	.28	.58	1.16	45
25	1228	9.00E-2	.21	0	0	.16	1.80	.19	.61	1.59	53
26	1229	.68	1.46	.12	.48	4.05	5.00	.88	3.10	7.25	50
27	1231	.65	4.60	.25	.71	2.71	5.25	1.11	2.69	11.40	37
28	1205	4.40	9.55	.69	2.81	29.75	-11.60	4.30	5.85	25.85	53
29	1207	3.84	1.90	.74	3.48	40.55	-33.70	2.44	4.15	12.65	43
30	1208	.44	1.38	.17	.67	11.45	-7.80	.45	1.25	3.27	44
31	1230	2.42	5.80	.66	2.14	33.50	-17.65	2.83	6.50	21.70	45

Tableau A21: Résultats complets du prélèvement Alpe d'Huez 91 (unités :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ , et mm pour l'équivalent en eau,  $H^+ < 0$  signifie mesure de  $\text{HCO}_3^-$ ).

	No	Na	NH4	K	Mg	Ca	H	Cl	NO3	SO4	Eq. eau
1	201	3.85	16.00	1.31	1.03	5.65	9.85	2.95	9.75	25.30	51
2	202	3.95	34.20	1.41	2.95	17.40	12.00	3.50	13.95	51.00	45
3	203	.55	5.50	.18	.79	4.90	19.95	1.15	10.80	22.50	61
4	204	.25	.65	5.00E-2	.14	.74	8.60	.20	4.65	4.30	56
5	205	.50	3.65	.15	.64	3.95	5.70	.95	6.20	8.00	71
6	206	1.65	4.25	.52	.78	3.85	4.60	1.75	4.80	8.50	61
7	207	3.45	1.35	1.28	.56	3.55	5.20	2.90	4.15	6.35	45
8	209	1.00	.20	4.00E-2	.27	.63	4.15	1.15	1.75	3.45	42
9	210	4.10	2.00	.17	1.25	2.25	5.65	5.60	4.80	5.40	50
10	211	1.85	1.20	9.00E-2	.55	1.95	2.65	2.25	1.95	4.00	49
11	212	2.40	.80	.10	.61	.98	2.30	2.50	1.80	3.70	60
12	215	.10	.15	5.00E-2	8.00E-2	.48	2.65	.10	1.75	1.40	30
13	216	.10	.15	7.00E-2	.10	.76	7.25	.20	5.75	2.70	31
14	217	.20	1.05	.10	.85	6.05	1.55	.20	4.10	6.10	33
15	218	.20	.35	.10	.65	7.50	1.85	.10	3.55	4.70	28
16	219	1.15	3.60	.41	.67	3.15	.20	1.35	1.80	4.15	53
17	220	2.00	2.55	.84	.66	2.75	1.85	2.10	2.25	5.30	30
18	221	3.25	2.90	1.03	.39	1.50	1.10	3.55	1.85	1.80	64
19	222	1.70	1.30	.22	.21	.85	.70	1.60	.75	1.45	49
20	223	2.85	1.40	.32	.31	.80	.65	3.25	.60	1.60	36
21	224	3.45	2.35	.83	.33	1.24	.60	3.70	1.20	1.95	79
22	225	3.60	2.30	.65	.29	1.47	.30	4.00	1.20	2.05	61
23	226	1.60	1.90	.37	.21	1.28	1.00	2.00	1.30	1.80	87
24	208	5.70	2.55	2.56	1.35	10.15	-5.55	5.20	4.25	7.15	53
25	213	1.70	2.95	.30	1.58	10.90	-1.50	2.10	4.30	8.60	52
26	214	2.60	9.40	1.03	3.90	26.40	-4.35	3.00	11.85	22.80	42
27	227	1.20	1.80	.15	.23	1.32	-3.15	1.60	1.55	2.15	54

Tableau A22: Résultats complets du prélèvement Tignes 89 (unités :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ , et mm pour l'équivalent en eau,  $H^+ < 0$  signifie mesure de  $\text{HCO}_3^-$ ).



	No	Na	NH4	K	Mg	Ca	H	Cl	NO3	SO4	Eq. eau
1	501	3.60	4.50	1.56	.75	3.46	10.40	3.67	6.00	10.85	37
2	502	.58	5.05	.27	.38	1.98	10.75	1.00	7.25	9.85	80
3	503	.52	2.85	.19	.41	2.45	6.65	.65	3.25	6.90	49
4	504	3.65	2.90	1.42	.47	2.46	6.10	3.65	2.95	4.50	44
5	505	.82	.80	.31	.22	1.93	3.95	.85	2.10	2.35	44
6	506	.54	.20	.21	.13	1.18	4.60	.45	1.55	1.35	41
7	507	.43	.50	.15	.38	3.90	2.25	.10	1.50	4.00	62
8	514	.13	.20	7.00E-2	8.00E-2	.74	5.90	0	.70	.75	34
9	515	.12	.25	7.00E-2	7.00E-2	.50	4.15	0	1.80	.80	41
10	516	.13	.10	5.00E-2	5.00E-2	.57	3.15	0	.70	.50	38
11	517	.20	.15	6.00E-2	5.00E-2	.65	3.15	0	.35	.75	59
12	518	.80	.25	.27	.16	1.58	3.00	.45	.65	1.30	51
13	519	.17	.20	3.00E-2	9.00E-2	1.53	3.15	0	.60	1.70	56
14	520	.12	.12	2.00E-2	9.00E-2	.80	2.40	0	.55	.85	59
15	521	.20	.20	1.00E-2	.24	1.98	3.10	0	.65	2.10	38
16	522	.25	.15	2.00E-2	.13	1.32	4.05	0	.75	1.35	32
17	523	2.40	.65	7.00E-2	.82	3.24	4.05	2.95	1.60	4.50	47
18	524	1.46	.35	6.00E-2	.58	4.60	3.15	1.70	1.00	4.10	46
19	525	1.35	.50	6.00E-2	.64	3.95	1.95	1.50	1.35	4.30	74
20	526	.22	1.12	5.00E-2	.32	2.25	6.50	0	1.65	6.40	36
21	527	.78	2.45	.12	.79	7.95	5.75	1.05	3.10	10.10	38
22	528	2.64	3.85	.29	1.32	13.70	1.70	3.42	5.20	13.05	46
23	529	1.87	1.25	9.00E-2	.73	8.45	1.85	2.27	2.00	8.00	63
24	530	.30	1.90	6.00E-2	.37	5.25	2.05	0	2.00	6.80	55
25	532	1.56	.75	.35	.48	4.35	4.15	1.70	2.10	3.25	36
26	535	.47	2.50	.29	.97	2.70	2.20	.45	1.95	6.10	52
27	536	.98	1.40	.50	.63	3.35	1.90	1.20	2.10	2.90	85
28	537	1.92	4.10	.94	.58	2.70	2.45	2.10	2.25	2.95	51
29	538	.83	3.95	.29	.43	2.00	2.70	1.25	2.05	2.90	48
30	539	.91	6.90	.21	.40	1.38	2.20	2.27	3.95	3.80	66
31	508	1.04	2.95	.20	.94	15.75	-2.50	1.35	4.25	11.75	41
32	509	2.92	2.15	1.66	.83	88.55	-85.20	3.15	4.05	12.55	39
33	510	14.50	4.65	9.95	1.70	21.00	-5.75	13.10	4.45	9.30	56
34	511	.56	1.95	.21	.80	19.10	-9.85	.80	3.25	6.70	58
35	512	.54	1.75	.14	1.00	27.30	-21.75	.50	2.70	6.90	43
36	513	.50	.70	7.00E-2	.52	8.80	-.75	.40	2.35	4.60	36
37	531	2.15	2.70	.38	1.35	25.60	-13.80	2.65	5.30	9.30	45
38	533	2.96	3.65	.31	1.57	19.00	-6.25	3.53	4.15	10.05	66

Tableau A23: Résultats complets du prélèvement Tignes 90 (unités :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ , et mm pour l'équivalent en eau,  $H^+ < 0$  signifie mesure de  $\text{HCO}_3^-$ ).

	No	Na	NH4	K	Mg	Ca	H	Cl	NO3	SO4	Eq. eau
1	1001	.50	7.70	.32	.29	1.45	7.55	.97	8.85	8.60	52
2	1002	.96	10.45	.54	1.00	4.70	25.30	1.77	20.45	25.40	47
3	1003	.75	7.85	.41	1.09	5.08	18.85	.99	13.10	17.95	59
4	1004	.71	10.35	.41	1.01	5.28	14.30	2.01	15.10	14.95	47
5	1005	1.34	10.10	.37	1.51	7.04	12.80	3.05	20.90	10.30	59
6	1006	1.00	20.70	.88	1.61	9.02	17.00	2.37	23.05	34.75	45
7	1009	.23	1.04	.10	.27	3.11	2.30	.37	1.86	2.97	40
8	1010	.23	1.07	6.00E-2	.56	2.93	6.30	.57	6.50	5.75	43
9	1011	.16	.62	3.00E-2	.15	1.23	7.15	.29	2.67	6.05	42
10	1012	.40	4.25	.26	.65	13.58	.40	.78	8.55	9.55	43
11	1013	2.00E-2	8.00E-2	0	0	.16	2.35	.15	.30	1.23	39
12	1014	.66	1.04	7.00E-2	.27	1.56	5.70	.86	3.35	4.90	43
13	1015	.91	.91	7.00E-2	.57	2.26	2.70	1.01	1.88	4.10	44
14	1016	2.03	.93	.12	.67	2.95	4.20	2.41	2.38	5.25	65
15	1017	.35	.74	6.00E-2	.82	8.80	3.55	.80	7.15	5.45	63
16	1018	.26	.82	6.00E-2	.59	10.07	.10	.60	4.15	5.55	61
17	1019	.35	2.37	.15	.47	1.69	11.10	.65	6.02	11.60	39
18	1020	.15	.66	.15	.19	1.77	3.00	.34	1.78	3.25	38
19	1021	.10	.29	0	9.00E-2	.56	3.65	.26	1.67	2.33	49
20	1022	.37	.41	4.00E-2	.29	1.91	3.75	.45	1.91	4.07	46
21	1023	.63	.60	.15	1.07	3.62	1.10	.63	.99	4.07	46
22	1024	5.00E-2	.16	0	.14	.86	.60	.18	.48	1.23	56
23	1025	.70	1.57	.22	1.03	4.85	.15	.71	2.88	4.48	65
24	1007	3.42	13.70	1.01	4.14	33.85	-8.20	3.95	11.55	29.55	61
25	1008	.65	.98	.22	.90	8.80	-3.70	.54	2.88	3.98	64
26	1026	2.10	7.45	.79	3.17	7.23	-9.00	4.03	2.35	2.06	64
27	1027	.89	1.94	.21	.56	2.28	-2.45	1.13	.76	.91	67
28	1028	.39	1.65	.13	.36	1.45	-2.55	.54	.60	.78	54
29	1029	.26	2.93	.29	1.07	3.80	-6.00	.77	1.31	.69	57

Tableau A24: Résultats complets du prélèvement Tignes 91 (unités :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ , et mm pour l'équivalent en eau,  $H^+ < 0$  signifie mesure de  $\text{HCO}_3^-$ ).



	No	Na	NH4	K	Mg	Ca	H	Cl	NO3	SO4	Eq. eau
1	401	8.00E-2	.90	4.00E-2	.13	.27	4.95	.10	1.60	3.30	40
2	402	.40	10.50	.45	1.85	1.95	10.45	1.25	8.05	15.00	40
3	403	1.58	33.50	1.16	1.18	4.80	22.45	3.35	20.60	40.50	40
4	404	2.23	4.65	.39	2.15	16.15	1.50	2.90	7.60	15.15	64
5	405	.32	.85	.11	.47	3.50	2.40	.20	4.05	3.50	50
6	406	.73	2.90	.20	.58	2.70	1.00	1.15	2.95	4.00	66
7	407	.32	1.80	.10	.29	1.70	2.30	.90	2.55	3.50	81
8	408	.75	2.70	.25	.60	5.60	1.50	1.40	3.00	5.25	45
9	409	1.60	1.65	.50	.55	3.35	2.65	1.75	3.15	5.10	60
10	410	.73	2.70	.22	.59	2.85	2.85	1.10	3.30	6.20	72
11	411	1.80	2.95	.23	.98	2.05	4.35	3.00	3.60	6.65	65
12	412	1.18	2.45	.10	.46	1.65	3.45	1.70	2.90	5.25	65
13	413	1.10	2.80	.12	.65	2.95	3.65	1.60	3.55	6.70	74
14	414	.95	5.05	.15	.83	3.40	5.65	2.05	6.20	9.10	61
15	415	.60	7.60	.23	1.06	4.90	12.00	1.20	13.25	14.15	57
16	416	.92	.90	.25	.24	.73	5.75	1.10	3.50	4.75	42
17	417	1.57	.50	.46	.40	.96	5.00	1.45	2.70	4.30	50
18	418	3.07	6.30	1.07	1.37	8.70	4.10	3.75	8.00	12.25	79
19	420	.25	.15	7.00E-2	4.00E-2	.27	3.30	.10	2.70	.80	48
20	421	.23	.15	5.00E-2	3.00E-2	.30	2.70	.20	1.60	1.20	54
21	422	4.20	1.30	1.56	.71	4.75	1.65	3.90	2.55	4.45	49
22	423	.28	.35	.10	9.00E-2	.39	4.35	.10	2.30	3.35	56
23	424	.43	.95	.12	.27	2.65	5.55	1.20	2.85	7.65	62
24	425	1.18	2.80	.40	.75	5.60	1.60	2.15	3.35	4.85	44
25	426	.80	1.10	.15	.48	7.25	.90	.90	3.90	6.45	66
26	427	.85	6.15	.39	.74	3.60	1.10	1.00	3.85	8.30	67
27	428	.28	1.90	.12	.21	.80	1.50	.10	1.10	2.30	36
28	430	.55	3.60	.11	.51	.89	2.25	.75	2.55	5.80	76
29	431	.50	4.50	.15	.30	.79	1.65	1.25	2.90	3.55	90
30	432	.28	.85	3.00E-2	.10	.32	1.30	.20	1.25	1.15	89
31	419	3.35	.70	1.30	.46	3.80	-.25	3.20	1.30	1.70	53
32	429	1.65	2.65	.47	.82	2.20	-.15	1.90	1.85	3.95	90

Tableau A25: Résultats complets du prélèvement Chamonix 89 (unités :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ , et mm pour l'équivalent en eau,  $H^+ < 0$  signifie mesure de  $\text{HCO}_3^-$ ).

	No	Na	NH4	K	Mg	Ca	H	Cl	NO3	SO4	Eq. eau
1	801	3.85	9.50	1.25	.47	2.60	15.95	4.28	9.10	18.00	55
2	802	5.75	9.30	1.80	1.02	3.90	19.20	6.25	11.90	22.30	55
3	803	1.08	14.40	.57	.49	3.40	18.10	2.10	11.30	11.35	53
4	804	1.24	8.70	.30	.62	1.62	21.50	2.00	11.65	20.50	54
5	805	.11	1.40	5.00E-2	.14	.60	9.35	0	3.40	4.15	28
6	806	.36	3.00	8.00E-2	.48	2.12	4.15	.50	2.75	4.50	38
7	807	.72	8.75	.25	1.05	5.95	7.00	1.33	5.40	19.10	55
8	808	2.22	15.80	1.44	1.02	3.80	10.10	2.57	12.15	20.05	47
9	809	.45	9.20	.34	.57	2.22	8.70	.93	8.10	13.95	42
10	810	.31	14.50	.25	.39	1.55	6.15	1.35	8.85	11.45	58
11	811	.14	6.75	.11	.29	.98	5.55	.55	7.00	5.35	51
12	812	.60	5.85	.19	.42	1.82	6.45	.95	5.60	8.30	68
13	813	.43	7.10	.21	.27	1.13	7.80	1.05	7.25	8.70	51
14	814	.36	5.85	.24	.43	1.80	8.95	.55	6.10	10.95	47
15	815	1.60	20.00	.74	1.65	6.00	18.40	2.68	19.40	30.90	74
16	817	1.78	6.55	.30	1.17	5.20	2.80	2.15	3.40	10.40	52
17	818	1.47	2.30	.43	.44	2.21	4.15	1.35	3.05	5.55	64
18	819	.46	.55	7.00E-2	.11	.45	4.50	.75	2.60	1.90	46
19	820	2.88	1.60	.17	.77	1.56	4.30	3.62	1.75	4.10	49
20	821	4.10	2.35	.27	1.07	1.36	3.90	5.00	2.05	5.05	43
21	822	4.20	2.50	.20	1.17	1.51	5.05	5.65	2.30	5.10	45
22	823	5.05	4.25	.25	1.23	1.57	7.75	6.57	3.00	11.05	40
23	824	.14	.30	4.00E-2	7.00E-2	.50	3.70	0	1.60	1.25	48
24	825	3.00E-2	.10	0	0	.12	2.60	0	.10	.40	44
25	826	4.15	3.25	2.03	.74	3.25	5.05	3.95	3.60	7.40	57
26	827	.24	.55	.17	.26	1.38	2.40	0	1.10	1.20	44
27	828	6.00E-2	.10	1.00E-2	0	.23	3.15	0	1.10	.70	49
28	829	7.00E-2	.10	1.00E-2	0	.10	2.95	0	.40	.60	47
29	830	2.00E-2	5.00E-2	0	0	7.00E-2	1.50	0	.15	.35	56
30	831	2.00E-2	8.00E-2	0	2.00E-2	7.00E-2	2.40	0	.10	.40	56
31	832	.21	7.00E-2	6.00E-2	.35	.17	1.85	0	.20	.40	50
32	833	.12	8.00E-2	3.00E-2	0	.17	2.20	0	.30	.50	47
33	834	.50	.22	3.00E-2	.16	.60	3.40	.25	1.00	2.80	46
34	835	2.84	.50	7.00E-2	.68	2.16	3.40	3.60	1.65	5.10	43
35	836	.78	.35	4.00E-2	.24	.50	4.95	.45	1.50	4.45	65
36	837	.55	.60	9.00E-2	.21	1.02	3.55	.55	1.60	3.70	76
37	838	.38	1.70	8.00E-2	.32	2.34	4.45	.25	3.15	6.20	39
38	839	6.05	3.40	1.28	1.23	13.00	.30	6.05	4.25	9.60	38
39	840	.98	1.55	.12	.74	3.55	4.35	1.25	3.00	7.60	45
40	841	1.94	1.70	.10	.70	2.75	3.75	2.47	2.10	5.90	45
41	842	.57	1.95	.10	.49	5.00	3.55	.80	3.40	7.10	42
42	843	.15	.60	3.00E-2	.13	.58	5.00	0	2.00	3.70	32
43	844	.91	15.55	.30	6.62	15.65	16.40	1.37	17.30	45.75	38
44	845	1.06	3.35	.35	1.21	14.10	2.30	1.43	6.95	13.40	64
45	846	.13	.65	3.00E-2	9.00E-2	.58	6.75	0	3.10	5.50	36
46	847	1.10	19.80	.88	1.23	7.10	15.20	1.32	10.55	43.35	32
47	848	.70	7.20	.20	.47	1.97	7.50	1.20	5.30	11.60	83
48	816	23.45	42.90	4.30	13.50	97.60	-6.05	18.15	38.50	111.10	47

Tableau A26: Résultats complets du prélèvement Chamonix 90 (unités :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ , et mm pour l'équivalent en eau,  $H^+ < 0$  signifie mesure de  $\text{HCO}_3^-$ ).



	No	Na	NH4	K	Mg	Ca	H	Cl	NO3	SO4	Eq. eau
1	1101	.25	7.40	.17	.16	1.10	13.30	.78	7.55	15.90	35
2	1102	.25	7.10	.21	.29	1.62	12.70	1.63	11.40	12.85	35
3	1103	.28	3.60	.17	.21	1.61	14.60	.80	12.75	7.25	33
4	1104	.13	.78	3.00E-2	.13	.75	5.30	.42	1.75	3.09	44
5	1105	.25	16.80	.43	.31	2.90	24.15	1.19	17.35	26.75	28
6	1106	.35	5.20	.20	.63	3.17	25.05	1.58	26.45	10.85	31
7	1107	.74	10.15	.24	.57	3.79	15.10	1.31	17.25	13.55	39
8	1108	1.30	36.00	4.39	.11	5.23	24.00	3.50	25.50	45.30	32
9	1109	4.50	20.20	1.77	1.05	4.27	22.35	5.80	25.75	33.60	29
10	1110	2.06	9.40	.63	2.51	17.95	2.20	2.44	11.00	22.15	38
11	1112	.39	16.10	.51	.10	2.26	17.90	.92	16.55	25.30	32
12	1113	.19	1.22	.10	.15	1.64	3.00	.62	2.25	3.09	35
13	1114	.41	.98	.10	.54	4.75	.90	.44	2.50	2.86	36
14	1115	.38	1.62	.20	.78	7.33	2.25	.52	4.30	7.77	41
15	1116	.55	5.25	.21	.54	3.89	13.45	1.95	11.80	12.20	49
16	1117	.50	.44	.16	.13	1.87	2.25	.66	1.25	2.60	54
17	1118	.15	.32	3.00E-2	6.00E-2	.59	4.65	.39	1.70	3.50	71
18	1119	.24	.60	.13	.21	5.98	9.10	.96	9.10	7.25	60
19	1120	.22	.85	6.00E-2	.11	1.23	11.65	.56	5.75	7.30	35
20	1121	5.00E-2	.10	0	0	.21	2.40	.19	.31	1.12	35
21	1122	.16	.15	3.00E-2	4.00E-2	.24	5.05	.36	1.50	2.60	57
22	1123	.24	.44	4.00E-2	4.00E-2	.40	4.45	.51	1.80	2.20	57
23	1124	.32	.29	.12	7.00E-2	.86	3.30	.51	1.15	1.92	43
24	1125	2.11	1.00	.10	.71	5.60	.90	2.76	2.10	3.56	43
25	1126	.14	.19	6.00E-2	.10	1.83	2.80	.64	.86	2.46	43
26	1127	.36	.46	7.00E-2	.27	4.08	6.00	1.11	6.60	5.05	57
27	1128	.10	.46	3.00E-2	8.00E-2	.60	6.05	.32	5.50	2.33	60
28	1129	.24	.98	4.00E-2	.18	1.06	10.00	.64	6.25	7.25	49
29	1130	.48	9.25	.43	.25	.72	28.15	1.24	16.05	26.20	47
30	1132	6.00E-2	.25	0	0	.19	1.40	.19	.60	1.00	38
31	1133	.19	.65	0	8.00E-2	.38	6.85	.29	2.64	4.07	36
32	1134	.25	.23	3.00E-2	.10	.72	3.60	.40	1.02	2.46	37
33	1135	.13	1.58	6.00E-2	.10	.30	4.15	.35	2.35	4.07	38
34	1136	2.09	1.42	.15	.52	1.45	4.80	2.83	2.40	5.55	49
35	1137	.15	.46	6.00E-2	.10	1.07	1.65	.24	.80	1.46	56
36	1138	.18	.23	3.00E-2	6.00E-2	.83	1.95	.25	.97	1.39	59
37	1139	.68	3.70	.29	1.51	9.11	2.10	.79	7.20	10.55	73
38	1141	.26	13.50	.34	.12	1.25	2.40	.39	3.14	14.60	69
39	1142	.15	6.25	.12	2.00E-2	.27	.40	.43	2.59	1.78	45
40	1111	2.51	5.30	.44	2.49	20.05	-4.00	2.26	4.70	16.80	36
41	1131	.70	.75	.21	.36	12.10	-1.25	2.35	2.56	2.51	66
42	1140	.60	4.55	.31	.69	6.74	-2.35	.72	3.27	7.05	52
43	1143	.41	7.55	.26	.38	5.51	-3.40	.93	3.27	4.20	43

Tableau A27: Résultats complets du prélèvement Chamonix 91 (unités :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ , et mm pour l'équivalent en eau,  $H^+ < 0$  signifie mesure de  $\text{HCO}_3^-$ ).

	No	Na	NH4	K	Mg	Ca	H	Ac	Cl	NO3	SO4	F	Eq. eau
1	1.00	8.00E-2	.29	1.00E-2	4.00E-2	.12	4.35	.26	.21	1.16	2.15	.13	43
2	2.00	7.00E-2	.21	1.00E-2	3.00E-2	8.00E-2	2.95	.27	.17	1.02	.98	6.00E-2	35
3	3.00	8.00E-2	.14	1.00E-2	3.00E-2	9.00E-2	2.35	.28	.15	.66	.89	6.00E-2	48
4	4.00	.16	.30	2.00E-2	5.00E-2	.10	2.10	.32	.25	.86	1.09	9.00E-2	44
5	5.00	.10	.19	2.00E-2	.14	.28	3.45	.34	.18	.91	2.28	.11	43
6	6.00	6.00E-2	.32	2.00E-2	7.00E-2	.36	1.00	.26	.10	.64	.90	.16	50
7	7.00	3.00E-2	6.00E-2	2.00E-2	6.00E-2	.30	.60	.32	.11	.78	.75	.21	53
8	8.00	5.00E-2	.11	2.00E-2	7.00E-2	.37	1.90	.32	.10	.40	.52	.28	56
9	9.00	.16	.76	6.00E-2	.32	1.49	6.00	.41	.37	2.35	4.54	.17	32
10	11.00	9.00E-2	.67	5.00E-2	.17	.68	10.05	.42	.21	7.27	4.21	3.00E-2	37
11	13.00	.25	1.64	.14	.48	3.76	1.00	.39	.38	1.79	3.19	.43	59
12	14.00	6.00E-2	1.70	8.00E-2	4.00E-2	.11	14.50	.37	.22	2.37	13.02	.26	62
13	15.00	3.00E-2	.15	1.00E-2	1.00E-2	3.00E-2	4.70	.38	.29	2.56	1.03	.29	49
14	16.00	8.00E-2	.45	2.00E-2	3.00E-2	8.00E-2	6.00	.51	.34	2.46	1.28	8.00E-2	54
15	17.00	.10	1.00	7.00E-2	6.00E-2	.19	6.70	.45	.29	1.78	1.69	.38	45
16	18.00	.55	6.50	.41	.28	1.34	6.30	.90	.66	4.56	8.25	.70	47
17	19.00	.20	4.40	.14	.14	.53	3.40	.33	.57	3.53	2.74	.60	46
18	20.00	.62	12.67	.37	.60	3.80	2.70	.39	1.45	7.16	9.00	2.30	59
19	21.00	.35	7.67	.26	.33	1.58	7.20	.45	.71	4.18	8.94	.70	71
20	22.00	.85	18.33	.42	.59	2.78	11.40	.68	1.67	9.40	19.69	1.90	54
21	23.00	1.57	13.72	.77	2.05	12.55	18.30	.89	.92	9.24	33.79	.60	46
22	24.00	.57	6.17	.39	.77	4.85	19.45	.94	.51	10.18	26.79	.40	64
23	25.00	1.66	12.50	.47	2.43	16.00	1.15	.94	1.60	5.24	14.88	2.10	48
24	26.00	.49	5.39	.21	1.37	3.53	6.65	.92	.83	3.65	9.33	.60	48
25	27.00	.57	11.50	.46	.72	3.60	9.75	.97	.63	7.03	17.04	1.50	69
26	28.00	.68	19.17	1.38	.83	4.28	21.60	1.18	1.57	12.95	32.50	3.50	54
27	29.00	.42	15.17	.80	1.17	3.59	25.15	1.16	1.17	18.26	25.58	1.70	54
28	30.00	3.67	7.97	.62	1.87	15.20	.20	.82	3.03	6.18	11.90	3.10	80
29	31.00	6.00E-2	.38	1.00E-2	2.00E-2	5.00E-2	3.10	.48	.34	1.97	.81	2.00E-2	61
30	32.00	9.00E-2	.26	5.00E-2	8.00E-2	.38	1.90	.49	.17	.61	.63	6.00E-2	66
31	33.00	9.00E-2	.19	4.00E-2	7.00E-2	.24	3.30	.49	.23	.85	.35	5.00E-2	46
32	34.00	4.00E-2	.10	1.00E-2	2.00E-2	2.00E-2	2.30	.51	.11	.36	.34	7.00E-2	63
33	35.00	3.00E-2	5.00E-2	1.00E-2	0	2.00E-2	1.65	.50	7.00E-2	.16	.20	2.00E-2	62
34	36.00	2.00E-2	4.00E-2	1.00E-2	0	3.00E-2	2.25	.47	6.00E-2	.13	.26	0	62
35	37.00	2.00E-2	5.00E-2	1.00E-2	1.00E-2	3.00E-2	2.15	.39	7.00E-2	.22	.18	6.00E-2	51
36	38.00	.42	.23	2.00E-2	.14	.25	3.40	.44	.54	.82	1.82	.28	55
37	39.00	9.00E-2	.33	3.00E-2	8.00E-2	.24	3.75	.46	9.00E-2	.94	3.48	.24	56
38	40.00	1.10	2.09	.28	.66	6.70	.25	.93	1.28	2.88	4.84	1.00	90
39	41.00	1.42	14.22	.86	1.21	7.20	9.70	.81	1.56	9.48	20.73	2.50	69
40	42.00	1.77	16.28	1.10	.74	3.49	9.95	.94	1.30	6.18	20.94	2.10	47
41	43.00	1.87	17.39	.94	3.81	12.10	6.50	.83	2.87	14.19	23.63	3.60	47
42	45.00	.57	13.33	.29	.54	1.45	9.70	1.56	1.34	7.19	13.17	4.90	59
43	46.00	2.30	60.72	2.66	2.65	13.30	47.95	1.80	3.92	35.05	87.81	3.00	62
44	47.00	.73	16.08	1.04	1.17	4.66	17.75	1.37	1.90	13.52	21.00	2.60	60
45	48.00	.91	23.02	1.04	1.88	4.12	17.95	.90	1.17	12.45	28.65	5.50	49
46	49.00	.98	10.64	.37	.64	1.50	9.90	.74	.81	5.45	15.13	1.20	56
47	52.00	.10	1.29	7.00E-2	.20	.89	6.15	.35	.33	3.45	4.42	9.00E-2	46
48	53.00	7.00E-2	.42	1.00E-2	8.00E-2	.21	6.25	.35	.27	3.50	2.71	7.00E-2	48
49	56.00	.17	.36	4.00E-2	.28	3.01	2.65	.31	.40	2.92	1.81	.41	42
50	57.00	.13	.33	2.00E-2	.11	.31	2.00	.31	.26	1.02	1.16	.13	53
51	58.00	.42	.55	6.00E-2	.15	.25	3.25	.36	.54	1.73	2.12	.19	52
52	59.00	.47	.56	4.00E-2	.15	.15	3.85	.40	.70	1.30	1.00	.44	66
53	60.00	1.41	1.16	.11	.43	.26	3.30	.41	1.96	1.54	2.82	.44	71
54	61.00	1.13	.75	7.00E-2	.30	.24	3.85	.39	1.29	1.13	2.68	.42	61
55	62.00	1.38	2.77	.48	.99	4.00	1.25	.38	1.56	3.10	6.35	1.20	49
56	64.00	.39	2.20	.14	.42	1.05	2.80	.48	.68	2.61	3.15	.21	64

Tableau A28: Résultats complets du prélèvement Col du Dôme (unités :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$  sauf F en ppb, et mm pour l'équivalent en eau,  $H^+ < 0$  signifie mesure de  $\text{HCO}_3^-$ ).



	No	Na	NH4	K	Mg	Ca	H	Ac	Cl	NO3	SO4	F	Eq. eau
57	65.00	1.00	5.91	.72	.88	2.81	1.80	.59	1.27	3.02	7.04	1.30	52
58	66.00	.67	3.82	.21	.68	2.16	1.65	.45	.71	1.79	5.48	.90	51
59	67.00	.29	.34	2.00E-2	.11	.22	2.05	.31	.44	.90	.91	.31	60
60	68.00	.13	.65	4.00E-2	7.00E-2	.19	5.50	.27	.28	1.45	1.79	.60	60
61	69.00	.85	11.42	1.35	1.28	4.09	20.75	.66	1.59	7.69	27.85	.80	64
62	70.00	1.45	25.38	2.76	1.93	7.87	28.20	.87	2.76	16.37	45.54	2.50	52
63	71.00	.70	10.08	1.43	.73	2.58	11.80	.81	1.48	7.52	14.12	1.60	53
64	72.00	1.19	10.77	.68	.97	3.10	13.00	.69	1.18	5.76	20.35	.42	57
65	73.00	1.12	9.15	.55	1.11	6.64	4.15	.70	1.34	5.18	12.38	1.70	58
66	74.00	.53	14.91	.59	.78	3.83	4.65	.63	1.29	7.65	12.90	2.50	42
67	89.00	.29	1.88	5.00E-2	.24	.66	1.25	.37	.44	1.02	1.32	.21	62
68	90.00	.53	1.34	7.00E-2	.21	.50	4.45	.37	.74	1.41	3.60	.17	63
69	91.00	1.60	16.63	.94	1.98	12.70	5.25	.54	1.21	5.68	13.88	1.40	66
70	94.00	.13	.60	.11	.20	.33	2.35	.42	.20	.64	1.81	.17	68
71	95.00	.54	.35	3.00E-2	.14	.38	3.45	.32	.76	1.10	2.25	8.00E-2	64
72	96.00	.16	.21	3.00E-2	.11	.65	3.85	.32	.30	1.09	1.09	.13	67
73	97.00	.12	.18	2.00E-2	7.00E-2	.28	1.75	.31	.28	.89	.90	8.00E-2	69
74	98.00	1.28	.21	3.00E-2	.31	.22	1.80	.31	1.44	.67	1.36	8.00E-2	51
75	99.00	5.00E-2	.29	3.00E-2	6.00E-2	.21	2.40	.36	.25	1.38	1.20	.10	66
76	100.00	.68	.48	3.00E-2	.18	.23	4.95	.36	.76	1.29	3.13	9.00E-2	66
77	101.00	.29	.74	5.00E-2	.20	1.49	3.70	.34	.51	1.78	2.58	.28	72
78	102.00	.20	.66	6.00E-2	.23	1.92	10.45	.46	.78	9.05	3.96	.12	52
79	103.00	.13	.22	2.00E-2	.10	.47	3.40	.34	.28	2.65	1.54	.13	48
80	104.00	.11	.24	3.00E-2	.19	1.17	1.80	.33	.24	.70	2.15	.16	52
81	105.00	.40	.62	.14	.62	5.13	1.40	.37	.55	1.20	4.38	.47	69
82	107.00	7.00E-2	.41	3.00E-2	3.00E-2	8.00E-2	3.35	.34	.13	.37	2.14	5.00E-2	62
83	108.00	9.00E-2	.48	2.00E-2	6.00E-2	.19	3.45	.34	.24	.95	2.83	5.00E-2	58
84	109.00	2.00E-2	8.00E-2	1.00E-2	2.00E-2	7.00E-2	2.55	.35	.11	1.15	.57	3.00E-2	78
85	112.00	1.50	6.97	.52	1.57	21.10	.95	.55	1.68	6.74	18.27	1.20	67
86	10.00	1.50	1.56	.46	4.70	61.70	-44.40	.64	1.60	7.32	6.04	1.40	38
87	12.00	1.91	8.22	.76	2.85	27.20	-8.85	.83	2.25	5.58	16.56	3.00	38
88	44.00	4.22	20.61	1.55	4.75	62.35	-14.95	2.88	4.32	13.73	28.69	6.90	39
89	50.00	1.34	9.38	.49	1.56	15.85	-1.30	.73	1.24	3.81	13.21	1.80	63
90	51.00	.87	5.40	.50	1.83	19.75	-6.45	.69	1.05	4.27	10.31	1.70	73
91	54.00	6.91	4.61	.91	4.17	44.50	-16.10	1.18	6.54	6.18	16.90	3.30	48
92	55.00	1.81	2.61	.43	1.53	15.95	-5.35	.56	1.89	3.39	6.27	.80	48
93	63.00	.85	3.35	.52	1.23	7.24	-1.35	.60	.88	4.42	3.65	.90	60
94	75.00	1.14	12.03	.51	2.28	13.60	-4.25	.71	2.25	5.05	5.44	3.10	41
95	77.00	1.40	16.18	.92	3.25	25.45	-11.90	.80	1.71	9.74	14.04	2.00	34
96	78.00	1.98	13.00	.78	2.01	31.20	-5.25	1.02	2.51	9.05	20.92	3.20	78
97	79.00	2.30	14.21	.91	2.63	36.15	-3.70	2.00	2.73	10.66	29.27	3.50	69
98	80.00	2.01	6.40	.75	2.60	36.90	-6.20	2.63	2.19	7.48	20.46	2.70	60
99	81.00	2.27	9.32	.74	3.17	38.60	-16.50	1.98	2.74	7.63	17.17	1.50	74
100	82.00	3.63	15.55	1.35	4.64	60.20	-18.25	2.75	5.11	13.05	32.10	5.30	63
101	83.00	2.64	10.92	1.13	3.81	56.85	-5.50	5.71	2.63	12.82	35.06	2.30	49
102	84.00	2.05	8.64	.85	2.68	42.15	-5.35	5.68	2.27	9.05	23.77	1.10	43
103	85.00	1.65	7.37	.63	2.20	25.85	-10.00	3.37	1.90	5.81	13.50	2.30	54
104	86.00	1.93	6.94	.71	2.42	29.60	-3.90	3.63	2.12	7.74	16.42	.90	48
105	87.00	3.42	6.11	.41	1.77	19.80	-3.35	2.59	4.80	5.71	10.29	2.00	49
106	88.00	3.00	6.12	.63	2.42	31.80	-3.15	3.15	3.41	7.52	16.94	1.60	88
107	92.00	1.58	7.41	.78	3.33	27.80	-4.70	3.63	1.99	9.55	13.02	1.20	57
108	93.00	3.51	15.22	1.18	3.99	56.25	-4.40	2.24	3.93	13.63	38.81	2.10	78
109	106.00	2.97	4.19	.73	3.53	43.75	-23.55	1.45	3.75	5.26	13.08	4.50	64
110	110.00	1.50	7.49	.67	1.82	17.70	-3.85	.73	1.63	5.73	13.12	1.20	89
111	111.00	1.57	4.19	.42	1.22	19.75	-2.35	.62	1.56	5.35	11.98	.70	73

Tableau A28: Résultats complets du prélèvement Col du Dôme (unités :  $\mu\text{eq.l}^{-1}$  sauf F en ppb, et mm pour l'équivalent en eau,  $H^+ < 0$  signifie mesure de  $\text{HCO}_3^-$ ).